COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 14 JANVIER 1895,

PRÉSIDENCE DE M. MAREY.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MÉCANIQUE CÉLESTE. — *Sur un procédé de vérification, applicable au calcul des séries de la Mécanique céleste.* Note de M. **Poincaré**.

« Dans mon Ouvrage intitulé « les Méthodes nouvelles de la Mécanique » céleste », j'ai montré comment on pouvait représenter les coordonnées des astres par des séries trigonométriques et je me suis particulièrement étendu sur ce sujet dans les Chapitres XIV et XV.

» Supposons que l'on étudie le mouvement de trois corps, par exemple du Soleil et de deux planètes; nous rapporterons les deux planètes à une origine mobile mais à des axes de direction fixe; la première planète sera rapportée à des axes passant par le Soleil et la seconde à des axes passant par le centre de gravité du Soleil et de la première planète.

» Soient x_1, x_2, x_3 les trois coordonnées de la première planète, x_4, x_5, x_6 celles de la seconde; soient y_1, y_2, y_3 les trois composantes de la quantité de mouvement de la première planète; soient y_4, y_5, y_6 les mêmes com-

posantes pour la seconde planète. Il s'agit, bien entendu, des quantités de mouvement de ces planètes dans le mouvement relatif par rapport aux axes mobiles auxquels elles sont respectivement rapportées et en leur attribuant des masses fictives convenablement choisies qui s'expriment simplement en fonctions des masses réelles.

» Dans l'Ouvrage que je viens de citer, j'ai montré que les x_i et les y_i peuvent s'exprimer de la façon suivante : Soit μ un paramètre très petit de l'ordre des masses; soient ξ_i et ϖ_i $(i = 1, 2, \ldots, 6)$ douze constantes d'intégration dont quatre, que j'appelle ξ_3, ξ_4, ξ_5, ξ_6, sont très petites.

» Soient n_i $(i = 1, 2, \ldots, 6)$ six quantités s'exprimant à l'aide de ces constantes; les n_i seront développés suivant les puissances de μ et de ξ_3, ξ_4, ξ_5, ξ_6; les coefficients du développement dépendront encore de ξ_1 et de ξ_2; les n_i seront donc ainsi fonctions de μ et des ξ_i, mais indépendants des ϖ_i. Quatre des n_i à savoir n_3, n_4, n_5, n_6 seront très petits. Les deux autres, n_1 et n_2, correspondent aux moyens mouvements; ce sont pour ainsi dire les moyens mouvements moyens.

» Posons enfin

$$\omega_i = n_i t + \varpi_i.$$

» Alors j'ai montré que les x_i et les y_i sont développables suivant les puissances de μ, ξ_3, ξ_4, ξ_5 et ξ_6; chaque terme du développement est une fonction périodique des ω, de période 2π, et dépend en outre de ξ_1 et de ξ_2.

» Les douze constantes ainsi introduites rappellent en quelque sorte les « éléments absolus » de M. Gyldèn; ξ_1 et ξ_2 jouent un rôle analogue à celui des grands axes; ξ_3, ξ_4, ξ_5, ξ_6 sont analogues aux excentricités et aux inclinaisons; ω_1 et ω_2 aux longitudes moyennes; ω_3, ω_4, ω_5, ω_6 aux longitudes des périhélies et des nœuds.

» Ces séries jouissent de certaines propriétés que la symétrie rend évidentes.

» Ainsi les séries qui représentent x_i et y_i seront respectivement de la forme

$$x_i = \Sigma \mathrm{A} \mu^k \xi_3^{k_3} \xi_4^{k_4} \xi_5^{k_5} \xi_6^{k_6} \cos(m_1\omega_1 + m_2\omega_2 + \ldots + m_6\omega_6),$$
$$y_i = \Sigma \mathrm{B} \mu^k \xi_3^{k_3} \xi_4^{k_4} \xi_5^{k_5} \xi_6^{k_6} \sin(m_1\omega_1 + m_2\omega_2 + \ldots + m_6\omega_6).$$

» Les A et les B sont des fonctions de ξ_1 et de ξ_2; les m et les k sont des entiers; mais ces entiers ne sont pas quelconques; les k sont des entiers positifs, les m peuvent être positifs, négatifs ou nuls; on aura

$$m_1 + m_2 + \ldots + m_6 = 0.$$

» Enfin $|m_i|$ (où $i = 3, 4, 5$ ou 6) sera plus petit que k_i et de même parité que k_i.

» La constante des forces vives C sera une fonction des ξ_i, ou bien encore (puisque les n_i sont six fonctions indépendantes des ξ_i) ce sera une fonction des n_i. Je préfère supposer C exprimé en fonction des n_i.

» Il est à peine nécessaire d'ajouter que les séries obtenues ainsi ne sont pas convergentes, mais qu'elles peuvent néanmoins, à la façon de la série de Stirling, rendre des services aux astronomes.

» Elles sont donc importantes et comme les calculs qui y conduisent sont délicats et difficiles, il n'est pas sans intérêt de connaître des procédés de vérification.

» Un premier procédé consiste à substituer ces séries dans le premier membre de l'équation des forces vives, ou des équations des aires. Ces premiers membres doivent se réduire à des fonctions des ξ_i seulement.

» Mais il y a un autre procédé de vérification, qui ne s'aperçoit pas aussi immédiatement, et c'est sur ce point que je désirerais attirer l'attention.

» Les égalités suivantes doivent être identiquement vérifiées

$$\sum_i \left(2x_i \frac{dy_i}{d\xi_k} + y_i \frac{dx_i}{d\xi_k}\right) = \mathrm{H}_i,$$
$$\sum_i \left(2x_i \frac{dy_i}{d\omega_k} + y_i \frac{dx_i}{d\omega_k}\right) = 3\,\frac{d\mathrm{C}}{dn_k}.$$

» Les H_i sont des fonctions des ξ seulement, indépendantes des ω.

» Quant à C, c'est la constante des forces vives supposée exprimée en fonction des n_i.

» On peut ajouter, et c'est d'ailleurs une conséquence des égalités précédentes, que l'expression

$$\sum x_i\, dy_i$$

est une différentielle exacte quand on y regarde les ξ comme des constantes et les ω comme six variables indépendantes. »

ÉCONOMIE RURALE. — *Sur les cultures dérobées d'automne.* Note de M. **P.-P. Dehérain.**

« Bien que j'aie déjà, à diverses reprises, entretenu l'Académie des pertes considérables de nitrates que subissent à l'automne les terres dépouillées

de leurs récoltes, par l'infiltration dans les couches profondes des eaux qui ont traversé le sol et que j'aie déjà insisté sur les avantages que présentent les cultures dérobées d'automne, je lui demande la permission de revenir de nouveau sur ce sujet important.

» Les nombreuses analyses d'eaux de drainage que j'ai éxécutées m'ont montré qu'après la moisson, les terres qui restent nues perdent des poids de nitrates souvent supérieurs à ceux qui sont distribués au printemps comme engrais et que cette perte représente une somme égale au prix du loyer de la terre dans une grande partie de la France.

» Ces conclusions découlent, il est vrai, d'analyses portant sur les eaux de drainage de terres absolument privées de plantes adventives, tandis que les terres en place se couvrent après la moisson d'une végétation spontanée due au développement des graines qui se sont échappées des épis et aussi de celles qu'apporte le vent.

» Habituellement, cependant, les cultivateurs soigneux cherchent à se débarrasser de ces pâturages improvisés, de façon à n'avoir pas l'année suivante leurs terres envahies par ces plantes adventives qui prennent leur part de l'eau des engrais, diminuent les récoltes et méritent le nom si énergique de *mauvaises herbes* que leur donnent les cultivateurs.

» Il arrive cependant que les labours de déchaumage, à l'aide desquels on détruit cette végétation spontanée, exercent une influence fâcheuse, particulièrement sur les terres filtrantes, quand ils ne sont pas suivis du semis d'une plante à végétation hâtive; c'est ce qu'a observé notamment M. Battanchon, professeur départemental d'Agriculture de Saône-et-Loire, de telle sorte qu'on est en droit de se demander s'il est bien nécessaire de déchaumer et de semer une plante destinée à être enfouie et s'il ne suffirait pas de laisser les terres couvertes de plantes adventives, qui, enfouies au moment des grands labours d'automne, serviraient elles-mêmes d'engrais vert.

» Pour savoir quel est celui de ces deux modes d'opérer qu'il faut préférer, il convient, d'une part, de comparer l'aptitude qu'ont les graminées spontanées ou les légumineuses semées de retenir les nitrates, et de l'autre de suivre la décomposition dans le sol des graminées ou des légumineuses enfouies comme engrais vert, afin de voir avec quelle facilité elles laissent réapparaître au printemps suivant, sous la forme éminemment assimilable de nitrates, l'azote qu'elles se sont assimilé l'automne précédent.

» J'ai déjà, l'an dernier, appelé l'attention de l'Académie sur la propriété curieuse que possèdent les racines de retenir en nature les nitrates

et j'ai trouvé que les racines des graminées sont plus chargées que celles du trèfle; on en jugera par les nombres suivants, observés au mois de décembre 1893.

Azote nitrique contenu dans 100gr de racines sèches.

Blé	1gr,061	0gr,560
Ray-grass		0gr,375
Trèfle		0gr,088

» L'analyse des eaux de drainage écoulées de grands pots renfermant 50kg de terre et ensemencés les uns en ray-grass, les autres en trèfle, démontre encore que les graminées retiennent mieux les nitrates que les légumineuses.

Azote nitrique (calculé pour 1ha) contenu dans les eaux de drainage (automne 1893).

Cultures de ray-grass (10 vases)	13kg,78
Cultures de trèfle »	22kg,15

» Les plantes avaient été très affaiblies par la sécheresse de l'été de 1893. Ces pertes sont tout à fait exceptionnelles, très souvent elles sont nulles, toute l'eau tombée étant rejetée dans l'atmosphère par la transpiration végétale.

» Pendant l'année 1894, ces mêmes cultures ont donné pour la moyenne des 20 vases d'expériences :

Azote nitrique (calculé pour 1ha) contenu dans les eaux de drainage (année 1894).

Cultures de ray-grass (10 vases)	9kg,76
Cultures de trèfle »	15kg,63

» Les plantes sont redevenues vigoureuses et les pertes sont bien moindres qu'à l'automne de 1893; néanmoins les résultats sont tous dans le même sens et pour le premier office, retenir les nitrates, les graminées sont préférables aux légumineuses.

» Il est bien à remarquer, cependant, que dans certaines contrées où la terre se couvre très aisément de plantes adventives, dans la Limagne d'Auvergne notamment, on n'hésite pas à détruire cette végétation spontanée qui couvre le sol après la moisson et à la remplacer par une culture dérobée de vesce; c'est un usage très répandu, les praticiens ont reconnu que cette

manière d'opérer était avantageuse et il était intéressant de chercher la raison de son efficacité.

» Ainsi qu'il a été dit déjà, le rôle que remplissent les cultures dérobées d'automne est double; elles doivent, quand elles sont sur pied, retenir les nitrates que les eaux de drainage tendent à entraîner, mais en outre, après qu'elles ont été enfouies, fournir par leur décomposition de l'azote sous la forme éminemment assimilable de nitrates.

» Or, pour ce second office, les légumineuses l'emportent nettement sur les graminées; c'est ce qui résulte des analyses suivantes :

Azote nitrique, calculé pour un hectare, contenu dans les eaux de drainage de terres fumées avec du ray-grass ou du trèfle enfouis comme engrais verts (année 1892).

Ray-grass enfoui	55^{kg},15
Trèfle	79^{kg},59

» M. Bréal, qui travaille à mon laboratoire du Muséum depuis de longues années et dont le nom est bien connu de l'Académie, a trouvé de son côté [1] :

Azote nitrique (en milligrammes) contenu dans les eaux de lavage de 1^{kg} *de terre enrichie de ray-grass ou de luzerne contenant la même quantité d'azote.*

	mg
Terre sans engrais	141,6
Terre avec ray-grass enfoui	190,8
Terre avec luzerne enfouie	289,4

» J'ai remarqué, en outre, que la culture des prairies naturelles récemment défrichées était très difficile, non seulement à cause des insectes qui y pullulent, mais en outre parce que la nitrification est très lente à s'y établir.

» Les considérations précédentes justifient donc l'habitude où sont les cultivateurs auvergnats de déchaumer pour semer de la vesce qu'ils enfouissent en novembre.

» Cette pratique est peu répandue dans le Nord de la France, je crois qu'il serait utile de l'y propager, et pendant ces dernières années j'ai exécuté un certain nombre d'essais pour savoir quel était le poids des récoltes

[1] *Annales agronomiques*, t. XIX, p. 288.

qu'on pouvait ainsi obtenir en culture dérobée, et pour en déduire le poids de fumier de ferme que ces cultures permettraient d'épargner.

» Les résultats obtenus sont réunis dans le Tableau suivant :

Années des observations.	Localités.	Plante à laquelle succède la culture dérobée.	Poids de la vesce enfouie à l'hectare. Fraîche.	Poids de la vesce enfouie à l'hectare. Desséchée à 110°.	Azote pour 100 de matière sèche.	Azote enfoui à l'hectare.	Poids du fumier correspondant à la vesce enfouie, calculé à 5 kg d'azote par tonne de fumier.
			kg	kg		kg	kg
1892	Champ d'exp. (Grignon)	Blé	17000	3400	2,60	88,40	17000
1893	id.	»	6686	1380	3,0	41,4	8240
Id.	Marmilhat, Puy-de-Dôme, grande culture.	»	7657	1607	4,2	67,5	13500
1894	Grignon. Champ d'exp.	»	5500	990	4,2	41,6	8300
Id.	Id. Case de végét. n° 9.	»	12000	2280	3,9	88,9	17780
Id.	Id. Case de végét. n° 10.	»	11000	2080	3,7	76,9	15390
Id.	Id. Case de végét. n° 11.	»	10250	1933	3,4	65,7	13100
Id.	Id. Gr. culture.	Seigle	12500	2470	3,07	78,0	15600
Id.	Id. Id.	»	13200	2554	3,5	90,1	18000

» En 1892, le semis a été fait de bonne heure, et la culture réussie.

» Bien qu'en Seine-et-Oise et dans la Limagne d'Auvergne on ait eu, en juillet 1893, des pluies qui ont fait cruellement défaut dans les autres parties de la France, la terre était tellement sèche que la levée et la croissance de la vesce ont été retardées; en Limagne, on estime que la récolte est inférieure d'un tiers à une récolte moyenne.

» Cette année, à Grignon, la vesce a bien réussi sur les cases de végétation après blé à épi carré, et en grande culture sur plusieurs hectares après seigle; au champ d'expérience, la culture dérobée n'a donné que de maigres résultats par suite d'un semis tardif.

» J'ai déjà insisté sur l'importance que présente l'enfouissement en novembre; si on laisse la récolte sur pied pendant l'hiver, la décomposition est trop lente pour que les plantes semées l'année suivante puissent se saisir des nitrates que produisent les fermentations successives des matières azotées de l'engrais vert enfoui ([1]).

» La culture du blé s'étend en France sur 7 millions d'hectares; si, après la moisson, on s'astreignait à semer de la vesce en culture dérobée,

---

([1]) *Annales agronomiques.*

on enfouirait sur chaque hectare la valeur de 10 à 15 tonnes de fumier; ce serait donc de 70 millions à 105 millions de tonnes de fumier qui viendraient enrichir notre sol. Or notre production annuelle de fumier est estimée à 100 millions de tonnes environ, l'extension des cultures dérobées d'automne est donc susceptible de doubler la somme des matières fertilisantes distribuées chaque année dans notre pays. »

NOMINATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un Membre de la Section de Minéralogie, en remplacement de feu M. *Mallard*.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 58,

M. Hautefeuille	obtient	38	suffrages,
M. Marcel Bertrand	»	9	»
M. de Lapparent	»	5	»
M. Michel Lévy	»	4	»
M. Barrois	»	1	»

Il y a un bulletin nul.

M. **Hautefeuille**, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu. Sa nomination sera soumise à l'approbation du Président de la République.

MÉMOIRES LUS.

PHYSIQUE. — *Recherches expérimentales sur le point critique des liquides tenant en solution des corps solides* (1). Note de **Raoul Pictet**.

« Nous avons montré précédemment que les traces les plus faibles d'alcool dans le chloroforme ou le chloréthyle faisaient varier d'une façon très notable le point critique de ces liquides. Nous nous sommes occupé également de l'influence des corps solides dissous dans les liquides. En même temps, nous avons cherché à déterminer expérimentalement quelle est la puissance dissolvante des vapeurs des liquides portés à une température supérieure à leur point critique.

(1) Voir les *Comptes rendus*, séance du 7 janvier 1895.

» Dans cette série de recherches, nous avons pris d'abord l'éther sulfurique, *parfaitement pur*, comme point de départ; nous avons déterminé la température d'ébullition sous la pression barométrique du laboratoire, et le point critique selon la méthode décrite. Cela fait, nous avons dissous du camphre sous ses trois formes isomériques, appelées *bornéol*, *cinéol* et *terpinéol*, et ensuite du phénol, du gaïacol et de l'iode. Tous ces corps ont été dissous dans l'éther.

» Nous avons continué par la solution d'alizarine $C^{14}H^{6}O^{2}(OH)^{2}$ dans l'alcool et par la dissolution du bornéol dans le chloréthyle.

» Ces expériences conduisent à des conséquences inattendues sur le pouvoir de dissolution des vapeurs surchauffées. Voici ce qu'on observe :

» Lorsque le thermomètre est placé très près du tube de verre contenant la solution de $0^{gr},5$ de bornéol dans 25^{gr} d'éther pur, on constate que sa température dépasse toujours la température qu'il indiquait dans la même position pour l'éther pur.

» Au moment où le thermomètre approche de la température du point critique de l'éther, à 189°, on constate, contre les parois supérieures du tube contenant la solution, une condensation de vapeurs qui redescendent vers le liquide du bas; l'agitation du liquide est extrême, beaucoup plus vive que pour l'éther pur.

» La température monte jusqu'à 197° avant que le ménisque disparaisse et que l'on ait atteint le point critique de cette solution. Tout le liquide s'évanouit, mais on ne constate *aucun dépôt solide* dans le tube de verre qui reste transparent.

» Le camphre est donc *gazeux*, ou en solution gazeuse, dans les *vapeurs d'éther* (¹).

» Cette même solution n'a donné une élévation de point d'ébullition que de 0°,2 au-dessus de celui de l'éther pur; la température du point critique s'est élevée de 8°, à 197°. Cependant, à cette température, le bornéol est encore solide : il ne fond qu'à 198°.

» En évaporant à l'air libre cette solution, nous retrouvons la totalité du bornéol solide dans l'éprouvette; donc, sous la pression atmosphérique, la dissolution du bornéol dans les vapeurs d'éther est nulle.

» En répétant la même expérience avec les deux mêmes corps, mais en dissolvant 45^{gr} de bornéol dans 55^{gr} d'éther, nous avons élevé la température du point critique de 107°. Le ménisque n'a disparu qu'à 296°; il reparaissait pour une variation de $\frac{1}{10}$ de degré au-dessous de cette température.

» *La totalité du bornéol est restée dissoute dans le gaz ou les vapeurs d'éther.*

» Afin d'abaisser la température du point critique de ces mélanges, nous avons remplacé l'éther par le chloréthyle.

» Nous dissolvons 1^{gr} de bornéol (qui fond à 198°) dans 50^{gr} de chloréthyle pur dont le point critique est 181°.

(¹) C'est mon assistant, M. le Dr russe Altschul, qui, le premier, a fait cette expérience et cette constatation.

» La température du point critique s'est élevée de 10° à 191°, *mais aucune trace de dépôt solide* ne s'est laissée percevoir.

» Des solutions de guaïacol cristallisé $C^6H^4 \begin{cases} OCH^3 \\ OH \end{cases}$ dans l'éther nous ont donné des résultats très concordants, confirmant tout ce que nous avions constaté avec le camphre.

» L'iode et le phénol se sont comportés de même.

» Afin d'assister à cette dissolution des corps solides dans les gaz, nous avons rempli un tube d'une solution d'*alizarine dans l'alcool*.

» L'alizarine est un solide qui ne fond qu'à 290°. La température du point critique de cette solution a été de 240°, soit 50° au-dessous du point de fusion de l'alizarine.

» Ici nous avons pu suivre les différentes phases du phénomène. La solution très colorée d'alizarine occupait le tiers inférieur du tube. L'extrémité supérieure, fermée à la lampe, forme une pointe effilée qui retient par capillarité une goutte de liquide très apparente.

» Lorsque la température s'élève progressivement et s'approche du point critique de l'alcool, on voit distinctement cette *distillation intérieure* s'établir. Les vapeurs d'alcool sont, à ce moment, *incolores* et leur afflux continu, venant se mêler à la gouttelette retenue par la capillarité, provoque la *décoloration complète* de la pointe fine du tube. La dissolution des vapeurs d'alcool dans la gouttelette primitive fait écouler vers le bas toute la matière colorante.

» A 240° le ménisque disparaît et le tube est partagé en deux régions, l'une totalement incolore, l'autre très colorée. On voit des mouvements giratoires s'établir entre ces deux zones et, dans l'espace de cinq à six secondes, la coloration rouge a envahi *tout le tube*, mais la teinte générale uniforme est sensiblement affaiblie.

» Il est donc visible que les vapeurs de l'alcool à 240° ont la propriété de dissoudre l'alizarine comme l'alcool liquide.

» Ces nombreuses expériences donnent un certain poids à la théorie que nous avons formulée en 1877. Nous avons admis que la *liquéfaction des vapeurs* se présente sous deux phases distinctes : l'une à des températures *supérieures au point critique*, dans une multitude de points au centre des vapeurs et dont le *nombre est proportionnel à la pression;* l'autre, *au-dessous du point critique, à la pression des vapeurs saturées*.

» La pesanteur n'intervient que dans le second cas, pour rassembler au fond du réservoir la masse de *gouttelettes permanentes*. Dans la première phase, la vésicule n'a qu'une durée si éphémère qu'elle se vaporise presque aussitôt formée, pour être remplacée par une autre vésicule dans une position voisine. Ces petites sphères liquides n'arrivent ainsi jamais à constituer une goutte, ni un ménisque visible à l'œil. La *liquéfaction* ne peut être constatée que pour des températures inférieures au point critique.

» Les corps solides, par centre, se dissoudraient dans l'ensemble des vésicules liquides disséminées au sein des vapeurs, sous haute pression, dans le voisinage du point critique.

» Il est probable, d'après cette théorie, qu'en *surchauffant* ces vapeurs on arrivera *au dépôt* des corps solides, car le nombre des particules liquides simultanées diminue rapidement avec la température. Les conditions expérimentales pour réaliser cette expérience ne sont pas encore remplies.

» Si le dépôt des substances solides n'a pas lieu, il faudrait admettre que *les corps solides peuvent devenir gazeux et se mélanger à d'autres gaz, à des températures très inférieures à leur température de fusion, et cela sous des pressions considérables de leurs propres vapeurs*, ce qui est en opposition avec toutes les lois sur les changements d'état des corps.

Poids		Température du	Variation du point	
des corps dissous.	des dissolvants.	point critique.	d'ébullition.	critique.
gr 0,5 de bornéol $C^{10}H^{18}O$	gr 25 éther	197°	0°,2	8°,0
0,5 de cinéol $C^{10}H^{18}O$	25 éther	193	0,2	4,0
0,5 de terpinol $C^{10}H^{18}O$	25 éther	197	0,2	8,0
45,0 de bornéol	55 éther	296	pas encore déterminé	107,0
0,5 de phénol C^6H^6OH	25 éther	201	0,1	12,0
0,5 de guaïacol	25 éther	195	0,3	6,0
1,0 d'Iode	30 éther	193	0,2	5,0
1,0 de Bornéol	50 chloréthyle	191	0,2	10,0

VITICULTURE. — *Le traitement des vignes phylloxérées, par les mousses de tourbe imprégnées de schistes*. Note de M. F. de Mély.

(Renvoi à la Commission du Phylloxera.)

« Les renseignements que j'ai l'honneur de soumettre à l'Académie sur le traitement des vignes phylloxérées, par les mousses de tourbe imprégnées de schiste, proviennent de sources absolument diverses; ils sont de nature à préciser les doses à employer, comme les modifications à apporter aux expériences de tâtonnements que j'avais indiquées il y a trois ans.

» Mon champ d'expérience, pour sa part, a été depuis deux ans très maltraité : gelé deux fois, écrasé par la grêle d'août 1893, j'avais tout lieu de craindre qu'il ne disparût. Jusqu'au mois de mai, il avait été très vert; en juin, il était absolument jaune, mais, à la mi-juillet, il a commencé à rever-

dir ; en septembre, s'il était encore maigre de bois, il présentait une verdeur intense, qui me permet d'espérer que je pourrai tout au moins lutter encore. Il y aura quatre ans l'an prochain que les vignes françaises ont absolument disparu de la région ; ma vigne a maintenant dix années d'âge.

» Mais ce qui est également intéressant, ce sont les essais scientifiquement conduits dans d'autres pays. Après ma Communication à l'Académie, M. le Directeur général de l'Agriculture chargeait M. le Dr Crolas, dont chacun connaît la compétence en ces matières, de faire des expériences officielles. Ce savant a bien voulu m'autoriser à faire connaître à l'Académie les conclusions du Rapport qu'il a adressé à M. le Ministre de l'Agriculture à la suite de cette campagne ; les voici :

» Les ceps de toutes les parcelles présentaient une assez grande quantité de radicelles ; ceux des parcelles traitées, une quantité d'insectes notablement inférieure à ceux de la parcelle témoin.

» Il nous a semblé que la dose moyenne de 250gr par ceps donnait d'aussi bons résultats que les doses plus fortes.

» Il résulte de cette prremière série d'expéiences :

» 1° Que l'huile de schiste, aux doses que nous avons employées, ne nuit pas à la végétation ;

» 2° Que cette huile agit comme insecticide, au moins dans certaines limites ;

» 3° Que la tourbe agit comme engrais, ce qui était prévu, étant donné sa teneur en azote.

» De nouvelles expériences sont nécessaires pour nous permettre de nous prononcer sur la valeur du procédé.

» D'un autre côté, plusieurs agriculteurs ont également fait des expériences. L'une d'elles m'a semblé assez scientifiquement conduite pour mériter qu'on s'y arrête. M. de Borde de Forest, viticulteur dans le Puy-de-Dôme, a cru devoir faire analyser son terrain ; puis il a procédé au traitement, auquel il a apporté certaines modifications raisonnées, que l'Académie nous permettra de lui signaler.

» Les expériences ont eu lieu dans un terrain légèrement argileux, contenant 16 pour 100 de calcaire, où le sulfure de carbone n'avait donné aucun résultat appréciable. Le traitement a été fait en février, avec de la tourbe imprégnée à 10 pour 100, à 200gr par ceps. Pendant l'année 1893, il n'y eut aucun résultat ; mais la seconde année, les ceps phylloxérés commencèrent à reprendre vigueur et là où, en 1893, ils n'avaient poussé que de 5cm, ils donnèrent en 1894 du raisin sur des sarments de 2m 50 et 3m. Aujourd'hui, m'écrit-il, il est impossible de reconnaître dans ces vignes les taches phylloxériques.

» De ces renseignements éminemment sérieux, nous pouvons conclure

qu'un seul traitement est utile; que deux semblent inutiles; qu'il s'agit de détruire les pondeuses au moment du départ de la végétation (¹).

» Enfin, M. le Dʳ Crolas, M. de Borde et moi-même, nous en arrivons chacun séparément à admettre que 250ᵍʳ environ de schiste, dans une dose de tourbe à modifier peut-être, nous permettront d'atteindre le but que nous poursuivons. »

MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

CINÉMATIQUE. — *Sur un mode de description de la ligne droite au moyen de tiges articulées*. Note de M. **Raoul Bricard**, présentée par M. Haton de la Goupillière.

(Commissaires : MM. Haton de la Goupillière, Darboux, Léauté.)

« L'appareil que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie constitue une solution du problème de la transformation du mouvement circulaire en mouvement rectiligne au moyen de cinq tiges articulées qui présente peut-être quelque intérêt, même après les belles études de M. Hart sur les pentagones articulés. La démonstration des propriétés de cet appareil peut s'établir aisément comme il suit :

» Soit OMPM'O' un système formé de quatre tiges articulées OM, MP, PM', M'O' (²). Les points O et O' sont fixes et le point P est assujetti à décrire la perpendiculaire élevée à OO' en son milieu I. Les deux tiges OM, O'M' ont même longueur R et les deux tiges MP, M'P', même longueur d. On suppose enfin que le système est déformé de telle manière que les points M et M' n'occupent pas des positions symétriques par rapport à la droite IP.

» Prenons sur MO et M'O' deux points Q et Q' tels que

$$MQ = M'Q' = \frac{d^2}{R}.$$

Pendant la déformation du système, la distance des deux points Q et Q'

(¹) Je ne saurais nier d'ailleurs que mon directeur de culture, M. Monternier, dont je me plais à dire ici toute la compétence agricole, n'a jamais fait qu'à regret le traitement de juin, m'affirmant que je faisais sécher les fines radicelles qui s'étaient développées au printemps dans la mousse de tourbe.

(²) Le lecteur est prié de faire la figure.

reste constante et égale à $OO' \frac{d}{R}$. Il suffit, pour le voir, de remarquer que les deux triangles OPO′, QPQ′ sont constamment semblables et que le rapport $\frac{PQ}{PO}$ est constamment égal à $\frac{d}{R}$.

» Réciproquement, les deux points Q et Q′ étant reliés par une tige de longueur égale à $OO' . \frac{d}{R}$, le point P décrit la perpendiculaire élevée à OO′ en son milieu.

Dans la réalisation de ce dispositif, on a fait

$$OO' = 2R, \; d = R\sqrt{2},$$

d'où

$$OQ = O'Q' = R, \qquad QQ' = OO'\sqrt{2}.$$

Le système, dans sa position moyenne, affecte la forme d'un carré dont les deux diagonales sont tracées et dont deux côtés opposés sont supprimés.

» Je ferai encore, au sujet de ce système, la remarque suivante : le point I coïncide toujours avec le segment de droite limité par les milieux de MM′ et QQ′. Si donc on suppose les tiges MP et M′P munies de contrepoids qui fassent tomber leurs centres de gravité respectifs en M et M′, et si l'on suppose en outre le poids de chacune de ces tiges égal à la moitié du poids de la tige QQ′, l'ensemble des cinq tiges aura toujours son centre de gravité au point I. L'appareil sera donc équilibré dans toutes ses positions.

» Je signale, en terminant, une proposition qui permet d'obtenir un nombre infini de solutions du problème de la transformation du mouvement circulaire en mouvement rectiligne au moyen de systèmes articulés. Soit $A_1 A_2 \ldots A_{2n}$ une ligne brisée à côtés égaux, dont les sommets s'appuient alternativement sur deux circonférences C et C′. Si, pour une position donnée du point A, cette ligne brisée se ferme après $2n$ côtés, il en sera toujours de même, quelle que soit la position donnée au point A. La démonstration de ce théorème résulte immédiatement de ce fait que la droite $A_m A_{m+2}$ enveloppe une conique, et de l'application du théorème de Poncelet sur les polygones inscrits et circonscrits à deux coniques.

» Dans le cas où n est un nombre pair, les points A_m, A_{m+n} sont toujours symétriques par rapport à la droite qui joint les centres des deux circonférences; cette droite peut donc être décrite en articulant deux tiges égales MA_m, MA_{m+n} aux points A_m, A_{m+n}. »

M. **Marsden Manson** adresse, de San-Francisco (Californie), un Mémoire intitulé : « Les climats terrestres et solaires; leurs causes et leurs variations ».

(Commissaires : MM. Daubrée, Gaudry, Cornu.)

M. G. **Koch** adresse un Mémoire, écrit en allemand, sur le vol des oiseaux.

(Commissaires : MM. Marey, Guyon, Marcel Deprez.)

CORRESPONDANCE.

M. J. **Janssen**, en présentant à l'Académie l'*Annuaire du Bureau des Longitudes*, s'exprime ainsi :

« J'ai l'honneur de présenter, comme Président, l'Annuaire du Bureau.

» Le Bureau ayant été créé par la *Convention* en 1795, cette publication a juste aujourd'hui un siècle d'existence et il est curieux de comparer le volume minuscule qui fut le premier de cette collection, et qui n'avait pas 50 pages, avec celui d'aujourd'hui qui en compte près de 900.

» Les premiers Annuaires, rédigés par Lalande, ne contenaient, en outre du Calendrier donnant le lever, le coucher et le passage au Méridien du Soleil, de la Lune et des Planètes, que quelques explications et Tableaux très sommaires sur les *nouvelles mesures*, la surface et la population des principales parties de la Terre, celles des Départements français, etc.

» Aujourd'hui, les données et les renseignements fournis par notre publication embrassent presque toutes les parties de l'Astronomie pratique et sont l'objet des soins constants de la part de notre savant confrère, M. Lœwy. Les monnaies françaises et étrangères, l'amortissement et l'intérêt, les poids et mesures, la mortalité, les données physiques relatives aux densités, à l'élasticité, à la dilatation, aux points critiques, à l'acoustique, à l'optique et à l'électricité, y forment la matière de Tableaux très complets et très étendus, pour lesquels la collaboration de nos éminents confrères, MM. Fizeau, Cornu, Sarrau, et celle de M. Mathias, nous ont été bien précieuses.

» Je citerai encore le travail si complet de Géographie statistique de notre savant confrère M. Levasseur, et enfin celui de notre Secrétaire perpétuel, M. Berthelot, sur la Thermochimie, qui est presque tout

entière sa création, et qui occupe à juste titre une grande place dans le Volume.

» Une des principales causes du succès de l'*Annuaire* est due aux Notices dont les astronomes les plus célèbres du siècle se sont plu à l'enrichir, les Lalande, les Laplace, les Humboldt, les Arago, les Delaunay pour ne citer que ceux qui ne sont plus. Parmi eux, la figure sympathique d'Arago se détache d'une manière toute spéciale. Il a personnifié, en quelque sorte, l'*Annuaire*, depuis 1824 jusqu'à sa mort, par la part si grande qu'il prenait à sa rédaction et par les Notices si intéressantes, si autorisées, si nombreuses, dont il l'enrichissait.

» Le Volume de cette année renferme de belles et intéressantes Notices de nos confrères MM. Bouquet de la Grye, Tisserand, Poincaré.

» En résumé, nous pouvons dire que le Bureau s'est surabondamment et brillamment acquitté de la tâche que la Convention lui avait imposée en lui demandant la rédaction d'un *Annuaire propre à régler tous ceux de la République*. »

La **Königliche Gesellschaft der Wissenschaften de Göttingen** adresse à l'Académie une Lettre dont voici la traduction :

« Les Académies de Munich et de Vienne, les Sociétés scientifiques de Göttingen et de Leipzig se sont réunies depuis un an, pour travailler en commun à une entreprise d'un intérêt scientifique général; nous sommes chargés de vous donner connaissance des projets qui ont été présentés par l'Académie de Vienne à la réunion des délégués tenue à Göttingen les 15 et 16 mai derniers. Ils sont relatifs à la recherche des rapports (qui peuvent exister) entre les variations d'intensité de la pesanteur à la surface de la terre et la constitution géologique de l'écorce terrestre, rapports qui sont rendus bien probables par les travaux de M. Defforges et de M. Sterneck.

» Nous avons réuni, dans un Mémoire ci-joint, les résultats de notre conférence, les points de vue qui y ont prévalu; mais ce Mémoire est seulement destiné à éclairer l'orientation provisoire des recherches abordées et le moyen de les exécuter; il n'a pas l'importance d'un programme déterminé pour l'organisation future.

» La solution d'une question si étendue ne semble possible que par la réunion des différentes nations; elles devraient, à cause de la connexité du but poursuivi, avoir recours à la Géodésie internationale. »

[Les signataires annoncent qu'une réunion des délégués des Académies aura lieu le 5 septembre à Innsbrück, en même temps que la réunion de la Commission permanente de l'Association géodésique internationale. Ils demandent que l'Académie veuille bien envoyer des délégués à cette Conférence.

Ils demandent enfin qu'on veuille bien les informer de la décision de l'Académie, afin de pouvoir lui transmettre, au besoin, des renseignements plus détaillés].

(Renvoi à MM. Fizeau et Daubrée.)

M. le **Ministre des Affaires étrangères** adresse, par l'entremise de M. le Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts, la traduction d'une étude de M. *Lorenzo Sundt* sur le lac Titicaca, publiée dans le journal bolivien *El Heraldo*.

(Renvoi à MM. d'Abbadie et Daubrée.)

M. **von Richthofen**, nommé Correspondant pour la Section de Minéralogie, adresse ses remercîments à l'Académie.

M. **Matheron**, nommé Correspondant pour la Section de Minéralogie, adresse ses remercîments à l'Académie.

MM. **J. Coniel**, **Meslans**, **Sappin-Trouffy** adressent leurs remercîments à l'Académie pour les distinctions accordées à leurs travaux.

M. **H. Baillon** prie l'Académie de le comprendre parmi les candidats à la place actuellement vacante dans la Section de Botanique.

(Renvoi à la Section de Botanique.)

M. **Ed. Bureau** prie l'Académie de le comprendre parmi les candidats à la place actuellement vacante dans la Section de Botanique.

(Renvoi à la Section de Botanique.)

M. **J. Carpentier** prie l'Académie de le comprendre parmi les candidats à la place d'Académicien libre, laissée vacante par la mort de M. *de Lesseps*.

(Renvoi à la future Commission.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'application aux équations différentielles de méthodes analogues à celles de Galois.* Note de M. **Jules Drach**, présentée par M. H. Poincaré.

« Dans une Note présentée à l'Académie le 8 mai 1893, nous avons essayé d'appeler l'attention sur une classe de problèmes pour lesquels on

connaît une méthode *logique* et *nécessaire* de résolution : tout progrès accompli dans cette résolution est défini par un groupe dont on connaît explicitement les invariants différentiels. En indiquant, à ce moment, un certain nombre de ces problèmes, nous avons annoncé que la plupart des questions d'intégration pouvaient se traiter par la même méthode.

» Au lieu de donner immédiatement les résultats auxquels nous sommes parvenus, il nous a paru indispensable de chercher à les présenter sous une forme aussi élémentaire et *intuitive* que possible; nous avons été conduits ainsi à reprendre la théorie des équations algébriques donnée par Galois et à l'exposer de façon que son extension aux systèmes différentiels soit immédiate ([1]). Cette extension fait le sujet d'un travail qui sera prochainement publié et dont nous allons indiquer brièvement les points essentiels.

» Soit un système formé d'un nombre limité d'équations *algébriques* entre : 1° des données $A_1, \ldots, A_n$, fonctions déterminées, c'est-à-dire *isolées logiquement,* de variables indépendantes $x_1, \ldots, x_p$ et leurs dérivées partielles jusqu'à un ordre déterminé; 2° un certain nombre d'inconnues $z_1, \ldots, z_m$ et leurs dérivées par rapport aux x, jusqu'à un ordre déterminé : il est, en général, impossible, à l'aide des signes d'opérations qui ont été nécessaires pour définir logiquement les A, d'exprimer d'une manière explicite les éléments Z les plus généraux qui vérifient le système. On est alors amené à faire l'*intégration logique* du système, c'est-à-dire à *étudier d'une façon précise le système des relations* EXPLICITES *indépendantes que l'on peut écrire entre les données, leurs dérivées, les inconnues et leurs dérivées*. Lorsque cette étude sera faite, on pourra introduire dans les raisonnements et les calculs les éléments Z considérés comme *explicités :* ces éléments sont *entièrement* définis par le système des relations explicites dont il vient d'être question et, *au point de vue logique,* il est impossible de les définir autrement.

» I. Pour intégrer une équation linéaire aux dérivées partielles

$$X(f) = \frac{\partial f}{\partial x} + A_1 \frac{\partial f}{\partial x_1} + \ldots + A_n \frac{\partial f}{\partial x_n} = 0 \tag{1}$$

à $(n+1)$ variables, il est nécessaire et suffisant d'en déterminer n solutions; ces n solutions ne peuvent être définies qu'aux transformations près

---

([1]) *Introduction à la théorie des nombres et à l'Algèbre supérieure* (2e Partie). Nony et Cie, 1895.

du groupe ponctuel général à n variables ou de l'un de ses sous-groupes. Il existe autant de types de transcendantes définies par l'équation (1) qu'il existe de types de sous-groupes, finis ou infinis, du groupe ponctuel à n variables. Tous ces types de sous-groupes ont été pour 1, 2 et 3 variables déterminés par M. Lie qui a donné des méthodes générales pour le cas de n variables.

» Pour déterminer à quel type appartiennent les transcendantes qui permettent d'intégrer une équation donnée, il suffira de reconnaître si certaines équations *résolvantes, que l'on sait former par des opérations rationnelles* admettent ou non des intégrales rationnelles. C'est là un problème *pratique* qui n'a été abordé que dans des cas très restreints.

» L'étude des transcendantes de chacun de ces types, au point de vue de la théorie des fonctions, et celle de leur forme analytique au voisinage des domaines *singuliers*, se ramènent à celle d'un sous-groupe *discontinu* du *groupe fondamental* correspondant. Ces groupes discontinus sont, par exemple, dans le cas où le groupe fondamental est linéaire et homogène ceux qui ont été étudiés par M. Poincaré [1]. Le groupe fondamental est toujours le *plus petit* groupe continu qui renferme le groupe discontinu qu'on vient de signaler.

» II. L'intégration des *systèmes complets d'équations linéaires* amène à la considération des mêmes groupes, *étendus* — erweitert — en considérant les n solutions comme fonctions de $n+q$ variables non transformées, si le système est formé de q équations. Ajoutons que les invariants différentiels à considérer ne renfermeront, dans tous les cas, que des dérivées prises par rapport à n de ces variables; ce sont donc les mêmes quel que soit le nombre q, les résolvantes seules sont différentes.

» III. L'intégration de l'équation aux dérivées partielles du premier ordre

$$X(x, x_1, \ldots, x_n, p, p_1, \ldots, p_n) = \text{const.},$$

où X désigne, pour plus de netteté, un polynome, homogène par rapport aux p, se ramène, d'après Cauchy, à celle de l'équation linéaire

$$(X, f) = 0.$$

» Nos théories montrent que le groupe fondamental est, pour cette équation, un *groupe de transformations de contact en* (x, p) *à* n *variables,*

---

[1] *Sur les groupes des équations linéaires* (*Acta Mathematica*, t. IV).

ainsi qu'il résulte de l'identité

$$P\,dX + P_1\,dX_1 + \ldots + P_n\,dX_n = p_1\,dx_1 + \ldots + p_n\,dx_n,$$

vérifiée par un système déterminé de solutions $X_1, \ldots, X_n$; $P_1, \ldots, P_n$.

» On parvient également à des groupes de transformations de contact en (x, p), étendus convenablement, quand on étudie l'intégration des *systèmes en involution*

$$X = a, \qquad X_1 = a_1, \qquad \ldots, \qquad X_q = a_q,$$

c'est-à-dire celle du système complet $(X_i, f) = 0$ $(i = 0, 1, \ldots, q)$.

» Ces résultats peuvent être obtenus directement en cherchant à déterminer les *intégrales complètes* des équations considérées; si on les applique alors à une équation linéaire

$$p + A_1 p_1 + \ldots + A_n p_n = 0,$$

on reconnaît que le groupe fondamental est simplement un *groupe ponctuel prolongé*. Dans les autres cas, on doit étudier la détermination *simultanée* des X et des P, car les transformations du groupe fondamental ne dépendent point des X seuls.

» Il est bien évident que la méthode s'applique *directement*, avec une légère modification, aux équations qui ne sont plus homogènes et de degré zéro par rapport aux dérivées p ou qui renferment la fonction z.

» IV. Les problèmes qu'on vient de signaler sont des cas particuliers du suivant, qui peut se traiter de la même manière :

» Soient $\varphi_1, \ldots, \varphi_n$ des fonctions des x et p, telles que l'on ait :

$$(\varphi_i, \varphi_k) = \varpi_{ik}(\varphi_1, \ldots, \varphi_n),$$

les ϖ_{ik} satisfaisant aux conditions d'intégrabilité; on donne en fonction des variables x et p les expressions de $\varphi_1, \ldots, \varphi_q$, on propose de déterminer $\varphi_{q+1}, \ldots, \varphi_n$.

» V. Les transcendantes qui permettent d'intégrer les équations aux dérivées partielles du premier ordre (et aussi les équations différentielles ordinaires) peuvent donc être définies *a priori* en partant des différents types de groupes *ponctuels* ou *de contact* étudiés par M. Lie, les *étendant* de toutes les manières possibles, formant des systèmes complets d'invariants différentiels *rationnels* et les égalant à des fonctions rationnelles des variables choisies de manière à vérifier les conditions d'intégrabilité.

» Terminons en observant que ce que nous appelons *intégration logique* est probablement ce que Galois entendait, dans sa lettre à A. Chevallier, par *Théorie de l'ambiguïté en Analyse*. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la determination des équations des groupes continus finis*. Note de M. **E. Vessiot**, présentée par M. Picard.

« 1. Dans un travail récent (*Annales de la Faculté de Toulouse*, 1894), nous nous sommes occupé de l'intégration des *équations de Lie*, c'est-à-dire des équations de la forme

$$\frac{df}{dt}+\sum_{k=1}^{r}\theta_k(t)\,X_k f=0, \tag{1}$$

où les expressions

$$X_k f=\sum_{i=1}^{n}\xi_{k,i}(x_1 x_2\ldots x_n)\frac{df}{dx_i}\quad (k=1,\ 2,\ \ldots,\ r) \tag{2}$$

sont les symboles de r transformations infinitésimales indépendantes d'un groupe continu fini G, à r paramètres. Nous nous étions limité alors au cas particulier où l'on connaît les équations finies du groupe G, c'est-à-dire que nous supposions résolu le problème préliminaire suivant : *Déterminer les équations finies d'un groupe continu fini, dont on connaît les transformations infinitésimales*. Il est bien remarquable que ce dernier problème se ramène précisément lui-même à l'intégration d'une équation de Lie, pour laquelle on connaît les équations finies du groupe correspondant (c'est-à-dire au problème traité dans notre Mémoire), du moins toutes les fois que le groupe considéré est transitif. Au point de vue des équations de Lie, ce cas peut être considéré comme le plus intéressant, car, si le groupe G qui correspond à l'équation (1) n'est pas transitif, celle-ci admet un certain nombre d'intégrales absolument indépendantes de la nature des fonctions $\theta_k(t)$, à savoir les intégrales du système

$$X_k f=0, \tag{3}$$

c'est-à-dire les invariants du groupe.

» Parmi les conséquences de cette proposition, nous nous bornerons pour le moment à signaler celle-ci, que l'intégration de toute équation de Lie, dont le groupe correspondant est transitif, dépend uniquement de l'intégration d'*équations linéaires auxiliaires*. En particulier, c'est toujours d'équations différentielles linéaires que dépend la détermination des

équations finies d'un groupe transitif, dont on connaît les transformations infinitésimales.

» 2. Voici maintenant comment on établit le résultat annoncé. Remarquons d'abord que, d'après un théorème de M. Sophus Lie, dès qu'on connaît les transformations infinitésimales (2) d'un groupe G, on peut considérer comme connues les équations finies de deux groupes simplement transitifs, réciproques l'un de l'autre, et isomorphes au groupe G :

$$\left.\begin{aligned} &(4) \qquad A_k f = \sum_{h=1}^{r} \alpha_{hk}(a_1 \ldots a_r)\frac{\partial f}{\partial a_h} \\ &(5) \qquad B_k f = \sum_{h=1}^{r} \beta_{kh}(a_1 \ldots a_r)\frac{\partial f}{\partial a_h} \end{aligned}\right\} \quad (k = 1, 2, \ldots, r),$$

de sorte qu'ayant les relations

$$(X_i X_k) = \sum_s c_{iks} X_s,$$

on a aussi

$$(A_i A_k) = \sum_s c_{iks} A_s, \qquad (B_i B_k) = \sum_s c_{iks} B_s,$$
$$(A_i B_k) = 0.$$

» La recherche des équations finies de G revient alors à l'intégration du système complet

$$(6) \qquad (X_k f + A_k f) = 0 \qquad (k = 1, 2, \ldots, r),$$

connaissant le groupe (5), qui le laisse invariant.

» Si le groupe G est simplement transitif, on peut tirer des équations (6) $\frac{\partial f}{\partial x_1}, \ldots, \frac{\partial f}{\partial x_n}$, et en posant

$$x_1 = \rho_1 u, \qquad x_2 = \rho_2 u, \qquad \ldots, \qquad x_n = \rho_n u,$$

on est conduit immédiatement à intégrer une équation de la forme

$$\frac{\partial f}{\partial u} + \sum_{k=1}^{r} \upsilon_k(u) A_k f = 0;$$

et, comme on connaît les équations finies du groupe (4), la proposition énoncée se trouve démontrée.

» Si le groupe G est transitif, sans être simplement transitif, l'applica-

tion de la méthode de M. Lie pour l'intégration des systèmes complets qui admettent des transformations infinitésimales connues fournit d'abord, sans intégrations, un certain nombre d'intégrales du système (6). Même dans le cas où le groupe G est asystatique, le problème se trouve par là entièrement résolu; ce qui redonne une proposition connue de M. Lie. Mais, en général, on est seulement ramené à intégrer un système complet

$$(7)\qquad L_j f = \sum_{i=1}^{n+\nu} \lambda_{ji}(y_1 y_2 \ldots y_{n+\nu}) \frac{\partial f}{\partial y_i} = 0 \quad (j = 1, 2, \ldots, n; \nu < n),$$

connaissant un groupe de ν transformations infinitésimales,

$$(8)\qquad Y_k f = \sum_i \eta_{ki}(y_1 \ldots y_{n+\nu}) \frac{\partial f}{\partial y_i} \quad (k = 1, 2, \ldots, \nu),$$

qui laissent ce système invariant; de plus les $n + \nu$ expressions L_j, Y_k sont linéairement indépendantes. Introduisant alors un groupe

$$(9)\qquad Z_k f = \sum_{l=1}^{m} \zeta_{kl}(z_1 \ldots z_m) \frac{\partial f}{\partial z_l} \quad (k = 1, 2, \ldots, \nu)$$

isomorphe au groupe (8), et dont on peut supposer connues les équations finies, on peut démontrer que tout revient à intégrer le système complet

$$L_1 f = 0, \quad \ldots, \quad L_n f = 0, \quad Y_1 f + Z_1 f = 0, \quad \ldots, \quad Y_\nu f + Z_\nu f = 0,$$

ce qui conduit de nouveau, en posant

$$y_1 = \rho_1 u, \quad \ldots, \quad y_{n+\nu} = \rho_{n+\nu} u,$$

à une équation de Lie

$$\frac{\partial f}{\partial u} + \sum_{k=1}^{\nu} \upsilon_k(u) Z_k f = 0;$$

et, comme on connaît les équations finies du groupe (8), le théorème est démontré.

» Enfin, si le groupe G est intransitif, on aura à déterminer d'abord ses invariants, c'est-à-dire à intégrer le système (3); en prenant ces invariants comme variables nouvelles, à la place d'un certain nombre des x, on pourra les traiter comme des constantes, et l'on sera dès lors ramené au cas précédent. »

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la loi de transmission de l'énergie entre la source et le conducteur, dans le cas d'un courant permanent.* Note de M. **Vaschy.**

« Lorsqu'on maintient dans un circuit conducteur un champ électrique stable (ou courant permanent), il s'y dégage, en vertu de la loi de Joule, dans chaque élément de volume $d\varpi$, une quantité de chaleur égale à $\frac{h^2}{\rho} d\varpi$ par unité de temps, h désignant l'intensité du champ électrique dans cet élément de volume et ρ sa résistance spécifique. L'énergie électrique qui se dissipe ainsi en chaleur étant sans cesse renouvelée par un envoi d'énergie d'une source extérieure (voir t. CXVIII, p. 1324), la quantité de chaleur $\int_U \frac{h^2}{\rho} d\varpi$ dégagée dans un volume U quelconque est précisément égale à la quantité d'énergie réparatrice W_1 qui est transmise de l'extérieur à l'intérieur de U pendant le même temps. Proposons-nous de chercher *quel est le flux d'énergie qui entre dans ce volume* U *par chaque élément* dS *de sa surface* S.

» Ce flux aura pour expression $(l\varpi_x + m\varpi_y + n\varpi_z)\,dS$, l, m, n désignant les cosinus directeurs de la normale à l'élément dS (dirigée vers l'intérieur de U), et ϖ_x, ϖ_y, ϖ_z les composantes d'un vecteur $\overline{\varpi}$ représentant la direction et la grandeur du flux d'énergie au point (x, y, z). En écrivant que le flux total d'énergie entrant par la surface S pendant l'unité de temps est égal à W_1, on aura

$$\int_S (l\varpi_x + m\varpi_y + n\varpi_z)\,dS = W_1 = \int_U \frac{h^2}{\rho}\,d\varpi,$$

ou, par une transformation bien connue d'intégrale,

$$-\int_U \left(\frac{\partial\varpi_x}{\partial x} + \frac{\partial\varpi_y}{\partial y} + \frac{\partial\varpi_z}{\partial z}\right) d\varpi = \int_U \frac{h^2}{\rho}\,d\varpi.$$

» Le vecteur cherché ϖ doit donc satisfaire d'abord à la condition

$$(1) \qquad \frac{\partial\varpi_x}{\partial x} + \frac{\partial\varpi_y}{\partial y} + \frac{\partial\varpi_z}{\partial z} = -\frac{h^2}{\rho} = -\frac{X^2 + Y^2 + Z^2}{\rho}.$$

» En second lieu, ce vecteur ϖ doit être normal à la direction de l'intensité $h(X, Y, Z)$ du champ au point (x, y, z),

$$(2) \qquad X\varpi_x + Y\varpi_y + Z\varpi_z = 0;$$

c'est-à-dire que le flux d'énergie glisse le long des surfaces équipotentielles; car (entre autres raisons) ce flux ne pénètre jamais à l'intérieur d'un corps dont la surface est équipotentielle, tel qu'un conducteur *isolé* situé dans le champ, tandis qu'il pénètre dans le circuit conducteur du courant, dont la surface n'a pas un potentiel constant.

» Enfin le flux d'énergie w au point (x, y, z) ne doit évidemment dépendre que de l'état du champ en ce point. Mais cet état ne peut être simplement un état *électrostatique* défini par la donnée du vecteur h, puisqu'il y a une transmission d'énergie qui s'effectue entre la source (pile, etc.) et le lieu de consommation (conducteur) à travers les corps interposés. Nous devons le définir à la fois par l'intensité h du *champ électrique* et par une donnée nouvelle, qui caractérise en quelque sorte le *champ du courant*, en tout point de l'espace, c'est-à-dire qui fasse connaître *dans toute l'étendue du champ* la réaction due à l'appel incessant d'énergie réparatrice que provoque la dissipation calorifique de l'énergie électrique dans le circuit conducteur. Or la densité $\frac{h}{\rho}$ d'un courant permanent satisfaisant à la relation

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{X}{\rho}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{Y}{\rho}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{Z}{\rho}\right)=0,$$

nous pouvons caractériser le champ du courant par un nouveau vecteur $h'(X', Y', Z')$, tel que

$$(3)\quad \frac{\partial Y'}{\partial z}-\frac{\partial Z'}{\partial y}=4\pi\frac{X}{\rho},\quad \frac{\partial Z'}{\partial x}-\frac{\partial X'}{\partial z}=4\pi\frac{Y}{\rho},\quad \frac{\partial X'}{\partial y}-\frac{\partial Y'}{\partial x}=4\pi\frac{Z}{\rho}.$$

» Ces trois relations déterminent en effet la distribution du courant quand les fonctions X', Y', Z' sont données. Par contre, elles ne déterminent pas entièrement les fonctions X', Y', Z' quand la distribution du courant est connue; cela tient à ce qu'elles se réduisent à deux, puisqu'on obtient une identité en les ajoutant après les avoir différentiées respectivement par rapport à x, y, z. La définition de X', Y', Z' serait complétée par une relation telle que

$$(4)\qquad \frac{\partial X'}{\partial x}+\frac{\partial Y'}{\partial y}+\frac{\partial Z'}{\partial z}=4\pi\varepsilon,$$

où ε serait une fonction donnée, par exemple : $\varepsilon=0$; mais la connaissance de ε nous sera inutile pour la question à résoudre.

» Ceci posé, l'équation (2) admet comme solution générale

$$(5)\quad 4\pi w_x=Y_1 Z-Z_1 Y,\quad 4\pi w_y=Z_1 X-X_1 Z,\quad 4\pi w_z=X_1 Y-Y_1 X,$$

X_1, Y_1, Z_1 désignant trois fonctions quelconques de x, y, z. Portons ces expressions dans l'équation (1) en tenant compte de ce que le vecteur $h(X, Y, Z)$ dérive d'un potentiel. On trouve

$$X\left(\frac{\partial Y_1}{\partial z} - \frac{\partial Z_1}{\partial y} - 4\pi\frac{X}{\rho}\right) + Y\left(\frac{\partial Z_1}{\partial x} - \frac{\partial X_1}{\partial z} - 4\pi\frac{Y}{\rho}\right) + Z\left(\frac{\partial X_1}{\partial y} - \frac{\partial Y_1}{\partial x} - 4\pi\frac{Z}{\rho}\right) = 0.$$

Si l'on veut que w_x, w_y, w_z et, par suite, X_1, Y_1, Z_1 ne dépendent que des vecteurs $h(X, Y, Z)$ et $h'(X', Y', Z')$ qui définissent l'état du champ au point (x, y, z) et en outre que l'identité précédente soit indépendante de l'orientation de ces vecteurs h et h', on est conduit à annuler séparément les trois coefficients de X, Y, Z et, par conséquent, à identifier $X_1 Y_1 Z_1$ avec $X'Y'Z'$. On aura ainsi

$$(6) \quad 4\pi w_x = Y'Z - Z'Y, \quad 4\pi w_y = Z'X - X'Z, \quad 4\pi w_z = X'Y - Y'X.$$

» Ces formules expriment que *le flux d'énergie w est perpendiculaire aux vecteurs h et h', et égal au quotient par 4π de l'aire du parallélogramme construit sur ces vecteurs comme côtés*. Elles ne sont autres que celles que M. Poynting a déduites de la théorie de l'Électromagnétisme de Maxwell, le vecteur h' représentant l'intensité du champ *magnétique* du courant. Notre but, en procédant autrement que M. Poynting, a été de mettre en évidence l'*origine purement électrique de ce champ*.

» Les relations (3) étant indépendantes de la nature des corps situés dans le champ, on voit pourquoi le coefficient de la formule fondamentale de Laplace en Électromagnétisme [d'où l'on peut déduire ces relations (3)] est indépendant de la nature du circuit conducteur (cuivre, fer, liquide, etc.) et des corps environnants (air, bois, eau, etc.). »

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la production des rayons cathodiques.* Note de M. **Joseph de Kowalski**, présentée par M. Lippmann.

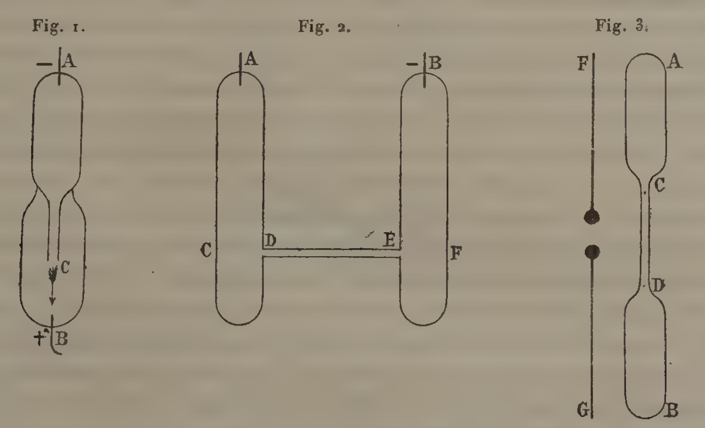
« Après les importants travaux de Lenard, l'étude des rayons cathodiques présente beaucoup d'intérêt à différents point de vue. Les propriétés et surtout la manière et les conditions dans lesquelles ces rayons se produisent sont très peu connues.

» J'espère pouvoir contribuer un peu dans cette Note à l'augmentation de nos connaissances sur ce point.

» On admet généralement que les rayons cathodiques se produisent à la cathode et se propagent en ligne droite depuis celle-ci. D'autre part, M. Goldstein a remarqué (*Wied. Ann.*, V, 51, p. 622) que les rayons se produisant à la cathode, pendant la décharge à travers un gaz raréfié, se composent de trois rayonnements distincts et que les rayons dits cathodiques naissent dans l'espace obscur de Crookes. D'après ce savant, c'est la seule espèce de rayonnement qui se propage en ligne droite depuis la cathode. Nous devons à M. Goldstein l'expérience suivante :

» Il prend un tube, représenté sur la *fig.* 1, qui se compose d'une large partie A, finissant par un rétrécissement C entouré d'un large tube B. En joignant le côté A au pôle négatif, le côté B au pôle positif d'une machine électrique, nous remarquons dans le rétrécissement C une lueur très intense et depuis l'ouverture du tube C, nous voyons partir dans la direction indiquée par la flèche des rayons cathodiques. De cette expérience, il n'y a qu'un seul pas à celle que je me permets de présenter.

» L'appareil que j'emploie pour mon expérience est représenté par la *fig.* 2.



» Il se compose de deux tubes larges AC et BF joints par un tube capillaire DE.

» L'appareil est rempli d'un gaz, raréfié à ce point que les rayons cathodiques puissent se maniféster nettement. Nous joignons l'électrode A au pôle positif, l'électrode B au pôle négatif d'une machine électrique.

» En déchargeant dans ces conditions la machine électrique à travers

l'appareil, on voit se produire le phénomène suivant : l'appareil se remplit d'une lueur, qui se propage depuis l'anode A jusqu'à la cathode B. L'intensité de cette lueur atteint son maximum aux environs des électrodes A et B et à l'intérieur du tube capillaire DE. On remarque que les intensités de cette lueur semblent être distribuées suivant le nombre des lignes du courant.

» Supposant que cette lueur a sa cause immédiate dans le courant électrique, je la nomme *lueur primaire*. Cette lueur n'est pas le seul phénomène lumineux que nous observons. Depuis la cathode B, nous voyons se propager comme d'habitude des rayons cathodiques. Mais en même temps, nous remarquons un rayonnement partant de l'ouverture du tube capillaire D dans la direction DC.

» Ces nouveaux rayons ont tout à fait le caractère des rayons cathodiques : ils se déplacent sous l'action du champ magnétique et produisent une vive fluorescence dans le prolongement de l'axe du tube capillaire ED vers le point C.

» Changeant maintenant la direction de la décharge en joignant l'électrode B au pôle positif et l'électrode A au pôle négatif, on verra se produire les rayons en question à l'ouverture de E. Ils produiront une vive fluorescence dans le voisinage du point F de l'appareil.

» L'expérience décrite m'a amené à me demander s'il ne serait pas possible de produire des rayons cathodiques dans les tubes sans électrodes métalliques, ou, ce qui revient au même, sans cathode proprement dite. Les courants de Tesla nous en donnent le moyen. Le tube que j'employais pour cette expérience avait la forme représentée sur la *fig.* 3. C'est un tube de Geissler rempli d'un gaz raréfié qui n'est pas muni d'électrodes.

» Nous plaçons ce tube AB parallèlement à un excitateur FG. Au moment où les courants de Tesla passent par cet excitateur le tube AB s'illumine. Nous remarquons alors facilement une lueur, qui est très intense dans la partie rétrécie du tube. Cette lueur correspond à la lueur nommée primaire. En observant le tube de plus près, nous voyons partir depuis les points C et D de faibles rayons cathodiques, qui produisent une fluorescence aux points A et B du tube. Si nous faisons agir un champ magnétique sur ces rayons, nous remarquons comme l'on pouvait s'y attendre, que l'action du champ sera opposée dans la partie AC à l'action du même champ dans la partie DB.

» Si le champ attire les rayons dans la partie AC, il les repousse dans la partie DB et réciproquement.

» Ces expériences démontrent, je crois, que les rayons dits cathodiques jouissent des propriétés suivantes :

» 1° *Leur production n'est pas liée à la décharge des électrodes métalliques à travers le gaz raréfié;*

» 2° *Ils se produisent partout où la lueur nommée primaire atteint une intensité assez considérable, autrement dit, partout où la densité des lignes du courant est assez considérable;*

» 3° *La direction de leur propagation est celle des lignes du courant dans la partie où les rayons se produisent, dans le sens du pôle négatif au pôle positif.* »

OPTIQUE. — *Sur l'entraînement des ondes lumineuses par la matière en mouvement.* Note de M. G. **Foussereau**, présentée par M. Lippmann.

« M. Potier [1] a donné une démonstration de la formule de Fresnel relative à l'entraînement des ondes lumineuses par la matière pondérable, en considérant un mouvement vibratoire pendulaire, et en supposant que l'amplitude et la longueur d'onde demeurent invariables. J'ai donné [2] de cette même formule une démonstration qui s'applique à un ébranlement quelconque constituant une onde plane propagée suivant la direction du mouvement d'entraînement. Je me propose d'étendre cette démonstration au cas où la direction de propagation ne coïncide pas avec celle du mouvement d'entraînement.

» Considérons l'ébranlement qui a pour origine au temps zéro un point O de l'éther libre de densité ρ qui, d'après l'hypothèse de Fresnel, ne partage pas le mouvement d'entraînement. Soit O′ la position qu'occupe au temps t le point de l'éther condensé qui coïncidait avec O à l'origine des temps. Cet éther de densité ρ' étant supposé entraîné avec la matière, la distance OO′ dirigée suivant la vitesse v de la translation est égale à vt. Soit A un point situé à de grandes distances r et r' des points O et O′, dans une direction faisant un angle α avec celle du mouvement de translation. Considérons ce point comme le centre de gravité d'un petit volume d'éther égal à l'unité. L'éther condensé devant être regardé comme un fardeau inerte, sans élasticité, ajouté à l'éther libre, l'équation

(1) A. Potier, *Journal de Physique*, 1re série, t. V, p. 105.

(2) G. Foussereau, *Journal de Physique*, 3e série, t. I, p. 144.

du mouvement du point A est

$$(1) \qquad \rho\frac{\partial^2 s}{\partial t^2} + \rho'\frac{\partial^2 s_1}{\partial t^2} = \mathrm{E}\frac{\partial^2 s}{\partial r^2}.$$

E est l'élasticité de l'éther libre, s son déplacement qui est une fonction de t et de r, et s_1 le déplacement de l'éther condensé qui est une fonction de t et de r'.

» Nous regarderons comme négligeable, par rapport à l'unité, le carré du rapport $\frac{v}{\mathrm{V}}$ de la vitesse d'entraînement à la vitesse de propagation des ondes dans l'éther libre, cette quantité étant complètement inaccessible à l'expérience dans l'étude de l'aberration. La variable r' peut être regardée comme une fonction de r et de t, déterminée dans ces conditions par la relation

$$(2) \qquad r = r' + vt\cos\alpha.$$

En la supposant satisfaite, le déplacement s_1 est égal à s, et l'on a, en ramenant aux variables r et t le second terme de l'équation (1),

$$(3) \qquad \frac{\partial^2 s_1}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 s}{\partial t^2} + 2v\frac{\partial^2 s}{\partial t\,\partial r} + v^2\frac{\partial^2 s}{\partial r^2}.$$

L'équation (1) prend ainsi la forme

$$(4) \qquad (\rho + \rho')\frac{\partial^2 s}{\partial t^2} + 2v\rho'\frac{\partial^2 s}{\partial t\,\partial r} - (\mathrm{E} - v^2\rho')\frac{\partial^2 s}{\partial r^2} = 0.$$

Cette équation peut être satisfaite par des intégrales de la forme

$$(5) \qquad s = \mathrm{F}\left(t - \frac{r}{\mathrm{V}}\right),$$

pourvu que la vitesse de propagation V vérifie la relation

$$(6) \qquad \rho\mathrm{V}^2 + \rho'(\mathrm{V} - v\cos\alpha)^2 = \mathrm{E} = (\rho + \rho')\mathrm{V}_0^2,$$

où V_0 est la vitesse de propagation dans le cas du repos. Cette équation est celle de Fresnel.

» En posant $\mathrm{V} = \mathrm{V}_0 + \mathrm{K}$, cette équation se ramène à la forme

$$(7) \qquad \mathrm{K} = v\cos\alpha\frac{\rho'}{\rho + \rho'} = v\cos\alpha\left(1 - \frac{1}{n^2}\right),$$

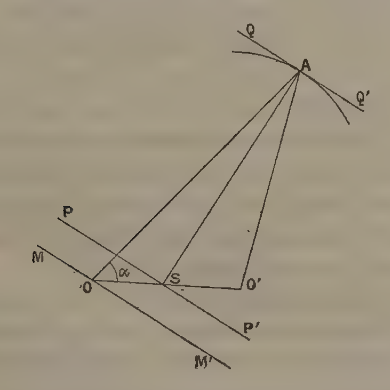
n étant l'indice absolu du milieu pour la lumière considérée.

» Considérons un point S situé sur la droite OO′, dans le sens du mouvement de translation, à une distance $a = v\left(1 - \frac{1}{n^2}\right)t$ du point O. On a, en posant AS = l,

$$l = r - a\cos\alpha = \left[V - v\cos\alpha\left(1 - \frac{1}{n^2}\right)\right]t = V_0 t.$$

» La surface de l'onde émanée du point O est donc une sphère ayant pour centre le point mobile S et pour rayon le chemin $V_0 t$ parcouru dans le cas du repos. L'ébranlement primitif se propage donc comme s'il avait pour origine un point S d'un milieu fictif animé par rapport à l'éther libre d'un mouvement de translation uniforme de vitesse $v\left(1 - \frac{1}{n^2}\right)$.

» Soit une onde plane initiale MM′ dont la normale fait un angle α avec la direction d'entraînement. Au temps t, le lieu des points S correspondant aux points O de cette onde plane est un plan PP′ parallèle à MM′.



L'enveloppe des ondes sphériques de rayon $V_0 t$ est elle-même un plan QQ′ parallèle à MM′, et représente l'onde plane au temps t. La direction des rayons lumineux dans l'éther libre s'obtient en joignant le point O au point de contact A de l'onde QQ′ avec la sphère correspondante. Cette direction n'est pas normale au plan de l'onde. La vitesse V s'obtient en composant géométriquement la vitesse V_0 avec la vitesse $v\left(1 - \frac{1}{n^2}\right)$ du milieu fictif.

» La direction relative des rayons lumineux par rapport à la matière en mouvement est O′A. C'est cette direction que nous percevons quand nous

observons les phénomènes d'aberration, puisque l'observateur partage le mouvement de translation du globe terrestre.

» Dans le triangle O'AS, on a respectivement

$$\mathrm{SA} = \mathrm{V}_0 t,$$
$$\mathrm{O'S} = -\left[v - v\left(1 - \frac{1}{n^2}\right)\right] t = -\frac{v}{n^2} t,$$
$$\mathrm{O'A} = \mathrm{V'} t.$$

» La vitesse relative s'obtient donc en composant la vitesse V_0 avec la vitesse $-\frac{v}{n^2}$ dirigée en sens contraire du mouvement d'entraînement.

» On déduit aisément de là toutes les conséquences relatives à la réflexion et à la réfraction. »

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Principe d'Huygens dans les corps isotropes.* Note de M. E. Carvallo, présentée par M. Poincaré.

« 1. Plusieurs démonstrations intéressantes ont été données du principe d'Huygens (¹); mais elles renferment des hypothèses qu'il importe de lever pour le rendre applicable dans toute sa généralité au type d'équations auquel conduit l'étude de la dispersion et de la double réfraction (²). C'est ce problème que je résoudrai aujourd'hui, en faisant usage de l'intégrale obtenue dans ma dernière Note (³).

» 2. Je considère, comme dans cette Note, un corps transparent dans lequel on néglige le mouvement des particules pondérables. La première des équations de la lumière est alors, en désignant par ∇^2 l'opérateur différentiel $\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2}$,

$$\left(\frac{d^2}{dt^2} + k^2 - a^2\nabla^2\right) u = \mathrm{F}. \tag{1}$$

» Je ferai usage de l'intégrale de cette équation trouvée dans ma der-

---

(¹) Kirschoff, Potier, Poincaré.

(²) *Comptes rendus*, t. CXII, p. 431 et 521; 1891.

(³) *Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 1003; 1894.

nière Note, savoir

$$u(x,t)=\int \frac{f(\xi,t,r)}{r}d\tau \quad (2)$$ [1],

où la fonction f se déduit de F ainsi :

» C'est l'intégrale de l'équation

$$o=\left(\frac{d^2}{dt^2}+k^2-a^2\nabla^2\right)\frac{f(t,r)}{r}=\left(\frac{d^2}{dt^2}+k^2-a^2\frac{d^2}{dr^2}\right)f(t,r), \quad (3)$$

qui satisfait aux conditions

$$f(t,o)=\frac{F(t)}{4\pi a^2}, \qquad f(t,at)=\frac{F(+o)}{4\pi a^2}. \quad (4)$$

» L'intégrale (2) doit être étendue aux points ξ intérieurs à la sphère de rayon $R=at$ qui a son centre au point x. Mais rien n'empêche de l'étendre à tout l'espace, en convenant que la fonction $\frac{f(t,r)}{r}$, définie seulement pour $r\leqq at$ est nulle pour $r>at$.

» 3. Problème. — *Du point x, on isole par une surface σ une partie des points ξ lieux des sources lumineuses* $F(\xi,t)$. *Remplacer la portion* I *de l'intégrale* (2) *qui provient de ces sources par une intégrale prise le long de la surface σ.*

» Pour effectuer cette transformation de la partie considérée I de l'intégrale (2), savoir

$$I=\int_\sigma \frac{f(\xi,t,r)}{r}d\tau, \quad (5)$$

j'y remplacerai la fonction $\frac{f(\xi,t,r)}{r}$ par la valeur qu'on peut déduire des formules (1), (3), (4). Les formules (4) et (1) donnent, en effet,

$$f(\xi,t,o)=\frac{1}{4\pi a^2}F(\xi,t)=\frac{1}{4\pi a^2}\left(\frac{a}{dt^2}+k^2-a^2\nabla^2\right)u(\xi,t).$$

» Si maintenant je désigne par $u(\xi,t,r)$ la fonction qui est déduite de $u(\xi,t)$ comme $4\pi a^2 f(\xi,t,r)$ est déduite de $F(\xi,t)$, il vient

$$4\pi a^2\frac{f(\xi,t,r)}{r}=\left(\frac{d^2}{dt^2}+k^2-a^2\nabla_\xi^2\right)\frac{u(\xi,t,r)}{r},$$

---

[1] Pour abréger, les points (x,y,z), (ξ,η,ζ) sont désignés seulement par leurs premières coordonnées x et ξ.

» Dans cette formule, l'indice ξ qui affecte l'opérateur différentiel ∇^2 indique que les dérivations de cet opérateur portent sur ξ seul et non sur τ. D'ailleurs, d'après la formule (3), on peut remplacer $\left(\frac{d^2}{dt^2}+k^2\right)\frac{u(t,r)}{r}$ par $a^2\nabla^2\frac{u(t,r)}{r}$. On aura donc, en affectant l'opérateur ∇^2 de l'indice r quand les dérivations portent sur r seul et, employant des notations et des théorèmes connus ([1]),

$$\begin{aligned}4\pi\frac{f(\zeta,t,r)}{r}&=(\nabla_r^2-\nabla_\xi^2)\frac{u(\xi,t,r)}{r}\\&=(\nabla_r+\nabla_\xi)|(\nabla_r-\nabla_\xi)\frac{u(\xi,t,r)}{r}\\&=\nabla|(\nabla_r-\nabla_\xi)\frac{u(\xi,t;r)}{r}.\end{aligned}$$

» Si l'on applique cette transformation à l'intégrale (5), il vient

$$\text{(5)}\qquad \mathrm{I}=\int_\sigma\frac{f(\xi,t,r)}{r}\,d\tau=\frac{1}{4\pi}\int_\sigma\nabla|(\nabla_r-\nabla_\xi)\frac{u(\xi,t,r)}{r}\,d\tau.$$

» Pour remplacer cette intégrale de volume par une intégrale suivant la surface σ qui le limite, il suffit ([2]) de remplacer, dans l'élément de l'intégrale, le vecteur symbolique ∇ par le vecteur n égal à l'unité, normal à la surface σ et dirigé vers l'extérieur du volume auquel est étendue l'intégrale (5). Il vient ainsi, en désignant par $d\sigma$ l'élément de la surface σ,

$$\text{(6)}\qquad \mathrm{I}=\frac{1}{4\pi}\int_\sigma n|(\nabla_r-\nabla_\xi)\frac{u(\xi,t,r)}{r}\,d\sigma.$$

» Le problème est ainsi résolu : L'effet des sources intérieures à σ sur le point extérieur x, représenté par l'intégrale de volume (5) peut être remplacé par l'intégrale de surface (6). C'est la généralisation du principe d'Huygens.

([1]) ∇ représente le vecteur symbolique $\left(\frac{d}{dx},\frac{d}{dy},\frac{d}{dz}\right)$; ∇_r et ∇_ξ représentent ce vecteur lorsque les dérivations portent sur r seul ou sur ξ seul. Enfin, la notation A|B désigne, selon la notation de Grassmann, ce que M. Resal appelle le produit géométrique des deux vecteurs $A(\alpha,\alpha_1,\alpha_2)$ et $B(\beta,\beta_1,\beta_1)$, savoir :

$$AB=\alpha\beta+\alpha_1\beta_1+\alpha_2\beta_2.$$

([2]) *Bulletin de la Société mathématique.*

» 4. Pour revenir à une notation plus répandue, je désigne par $\frac{d}{dn}$ la dérivée dans la direction normale à la surface σ, et j'affecte cet opérateur différentiel de l'indice r ou ξ suivant que les dérivations portent sur r seul ou sur ξ seul. Il vient ainsi

$$(6') \qquad \mathrm{I} = \frac{1}{4\pi}\int_\sigma \left[\left(\frac{d}{dn}\right)_r - \left(\frac{d}{dn}\right)_\xi\right] \frac{u(\xi, t, r)}{r} d\sigma.$$

Il n'est d'ailleurs pas nécessaire à la démonstration que la surface σ soit fermée. Elle peut avoir des branches infinies, de façon à isoler le point x du champ alors infini de l'intégrale (5).

» Notre résultat représenté par la formule (6′) contient ceux de MM. Potier et Poincaré. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques propriétés du sulfure d'argent.* Note de M. A. **Ditte**, présentée par M. Troost.

« Le sulfure d'argent précipité, mis en contact à froid et à l'abri de la lumière avec une solution saturée de monosulfure de potassium, se transforme au bout de peu de temps; il perd sa couleur noire et devient rouge, en même temps qu'il se change en petits cristaux accolés les uns aux autres, transparents quand ils sont minces, et laissant alors passer une lumière rouge grenat; cette matière se dissout fort peu dans la liqueur au milieu de laquelle elle a pris naissance; séchée à l'abri de l'acide carbonique sur une plaque de porcelaine, de manière à la bien débarrasser d'eau-mère, elle présente une composition qui peut être représentée par la formule $4Ag^2S, K^2S, 2H^2O$.

» Les cristaux ne sont transparents que sous une faible épaisseur; ce sont des paillettes brillantes qui, au microscope, se résolvent en groupes d'aiguilles terminées par des pointements et associées entre elles de manière à se couper très fréquemment à angle droit.

» Le même composé peut se produire à chaud; quand on fait bouillir avec du sulfure d'argent une dissolution quelconque de sulfure de potassium, l'eau s'évapore peu à peu, et bientôt la teneur du liquide en sulfure alcalin est suffisante pour permettre la transformation du sulfure métallique en substance cristallisée rouge, ayant la composition indiquée ci-dessus. Mais la solution alcaline est alors assez concentrée pour qu'il se

dépose, pendant le refroidissement, des cristaux de sulfure de potassium, difficiles à séparer du sulfure double; aussi est-il préférable de préparer celui-ci dans une dissolution saturée simplement à froid.

» Le sulfure double est altéré par la lumière qui le colore en gris foncé; il est décomposé par l'eau, et cela d'autant mieux que la température est plus élevée; si, par exemple, on ajoute un peu d'eau à une liqueur bouillante dans laquelle les cristaux rouges viennent de se former, ceux-ci sont immédiatement détruits et l'on voit apparaître, à leur place, du sulfure d'argent noir, dont le volume est sensiblement moindre. Il en est de même avec l'eau froide; elle enlève une certaine quantité de sulfure alcalin au sel double, mais un équilibre ne tarde pas à s'établir entre l'eau, le sulfure double et les sulfures simples qui proviennent de sa décomposition, et celle-ci cesse d'avoir lieu dès que l'eau, à la température de 5°, renferme, par litre, 300^{gr} environ de monosulfure de potassium.

» Cette décomposition du sulfure double par l'eau permet de faire cristalliser le sulfure d'argent par voie humide. Considérons en effet une liqueur dont la composition soit telle que, dans les conditions de l'expérience, elle n'agisse ni sur le sulfure d'argent, ni sur le sel double, si ce n'est pour en dissoudre une très faible quantité, et mettons-le en contact avec du sulfure d'argent. La température baissant un peu, il se formera quelques traces de sulfure double qui, si elle vient à se relever, se décomposeront en régénérant du sulfure d'argent, et celui-ci cristallise dans ces circonstances, ce qu'il ne fait pas lorsqu'on décompose brusquement le sulfure double par un excès d'eau. Si donc on introduit du sulfure d'argent précipité dans une solution convenablement concentrée de sulfure de potassium, il suffira que la température ne soit pas rigoureusement la même en tous les points du vase pour que, dans les régions les plus froides, il se produise du sulfure double qui, si la température s'élève, ou si l'on agite la masse, se décompose en donnant du sulfure d'argent cristallisé. Celui-ci demeurera alors inaltéré, car, par le fait de la cristallisation, sa densité a augmenté, et il a perdu une certaine dose d'énergie, si bien que sa combinaison avec le sulfure alcalin est moins exothermique que celle du sulfure précipité amorphe; c'est donc celui-ci qui sera attaqué de préférence par le sulfure de potassium pour faire le sel double dont la destruction ultérieure donnera des cristaux de sulfure métallique, et peu à peu le sulfure amorphe cristallisera tout entier; il suffit de quelques jours pour obtenir ce résultat à la température de 20°, si l'on emploie une solution renfermant par litre 350^{gr} de sulfure alcalin.

» D'ailleurs, la cristallisation du sulfure d'argent a lieu plus rapidement à chaud qu'à froid, et en effet les différences de température entre les divers points d'un vase chauffé sans précautions particulières sont plus grandes que si ce vase est abandonné à la température ambiante. Les petits cristaux ainsi obtenus sont gris noir et doués de l'éclat métallique, comme ceux de sulfure d'argent naturel.

» Au contact d'une solution saturée à froid de sulfure de sodium, le sulfure d'argent ne change pas de couleur; la solubilité de ce sulfure alcalin, bien inférieure à celle du sulfure de potassium, ne laisse pas la liqueur froide atteindre la composition limite qui permettrait l'existence d'un sulfure double. Mais comme, à mesure que la température s'élève, la solubilité croît plus vite que la quantité de sulfure contenue dans la liqueur limite, il en résulte que si l'on évapore à chaud, en présence de sulfure d'argent, une solution saturée à froid de sulfure de sodium, celle-ci se concentre peu à peu, et il arrive un moment où la quantité de sulfure alcalin dissous est suffisante pour permettre à un sulfure double de se former; on voit alors le sulfure d'argent noir se changer, en quelques instants, en une matière d'un beau rouge, formée de petits cristaux transparents; la liqueur qui bout à 110° renferme alors, par litre, environ 800^{gr} de sulfure de sodium anhydre.

» Pour isoler les cristaux, on peut filtrer rapidement à chaud, ou décanter la liqueur et faire tomber la matière cristallisée sur une plaque de porcelaine bien sèche et préalablement portée à une température convenable; quelques précautions sont ici nécessaires, car si la plaque n'est pas assez chaude, il se déposera du sulfure de sodium que la liqueur-mère laissera cristalliser en se refroidissant, et, si elle l'est trop, l'évaporation de cette même liqueur déposera encore du sulfure alcalin; on arrive cependant à séparer, avec assez de facilité, les cristaux rouges qui renferment $3Ag^2S, Na^2S, 2H^2O$.

» Ce sulfure double est, comme celui de potassium, immédiatement décomposé par l'eau froide qui le change en sulfure d'argent noir et floconneux; une dissolution saturée à froid de sulfure de sodium le colore aussi immédiatement en noir.

» Enfin, si l'on continue à concentrer à chaud la liqueur dans laquelle les cristaux précédents ont pris naissance, le sulfure d'argent se transforme en une poudre cristalline rouge vermillon; mais il est très difficile de les séparer de la liqueur-mère qui se prend en masse solide par le refroidissement, et leur composition n'a pu être déterminée avec certitude. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation du silicium amorphe.* Note de M. **Vigouroux**, présentée par M. Henri Moissan.

« La méthode généralement suivie dans la préparation du silicium amorphe est celle de Berzélius : réduction par le potassium d'un fluorure double de silicium et de potassium connu sous le nom de *fluosilicate*. L'analyse, dont nous donnerons plus tard les résultats, nous a démontré que le silicium de Berzélius est loin d'être pur.

» M. Moissan (¹), ayant obtenu le bore amorphe pur, par la réduction de l'acide borique en excès au moyen du magnésium, nous avons cherché à préparer de même le silicium amorphe en traitant la silice par le même métal. L'acide silicique étant plus difficilement fusible que l'acide borique, cette préparation, qui avait déjà été tentée par plusieurs expérimentateurs, nous a présenté quelques difficultés.

» Dès 1864, Phipson fait mention de l'action réductrice du magnésium sur la silice. En 1867, Farkinson signale la présence du siliciure et du silicate de magnésium dans les produits de réduction.

» M. Gattermann (²), en 1889, constate à nouveau avec quelle facilité le magnésium réduit la silice tant artificielle que naturelle. En les chauffant au bec Bunsen il obtient une masse qui, dans l'acide chlorhydrique, dégage un gaz spontanément inflammable, si le magnésium domine, et par les halogènes, donne les chlorure, bromure, iodure de silicium, lorsque c'est la silice qui est en excès dans la réduction.

» Enfin, en 1890, M. Winckler (³) cherche à préparer le siliciure de formule Mg^2Si. Il fait agir le magnésium d'abord sur le silicium, puis sur la silice. Il pulvérise deux atomes de métal avec une molécule de l'oxyde et, en chauffant seulement $0^{gr},20$ de ce mélange dans un tube de verre, il obtient une violente explosion, le tube est brisé et la matière projetée. S'il opère dans un courant d'hydrogène, le tube ne se casse que s'il prend 5^{gr} ou plus du mélange. Il s'est formé un produit hétérogène, marbré de bleu et de brun. En chauffant une molécule de silice avec un atome de silicium, il n'obtient pas le protoxyde de silicium. Il en conclut que ce dernier composé n'existe pas.

(¹) H. Moissan, *Préparation du bore amorphe* (*Comptes rendus*, t. CXIV, p. 392).

(²) Gattermann, *Berichte*, t. XXII, p. 186.

(³) Winckler, *Berichte*, t. XXIII, p. 2642.

» Nous avons recherché les conditions les plus favorables à la formation du silicium amorphe et, même en opérant sur de grandes quantités, nous avons pu conclure : 1° que pour éviter toute explosion, il suffit d'employer des matières absolument sèches; 2° que si le mélange est bien intime, le produit de la réaction est homogène. Il a été exécuté trois séries d'essais: (*a*). La proportion de magnésium est exactement nécessaire à la réduction de la silice avec formation de magnésie. Après traitement, on obtient une poudre de couleur chocolat dans laquelle se trouvent des siliciures et de nombreux grains brillants constitués par du silicium fondu par suite de la chaleur dégagée au moment de la réduction. Il faut donc modérer la réaction. (*b*). Nous avons employé un excès variable de silice. Il s'est formé moins de silicium fondu, peu ou pas de siliciure de magnésium; mais les traitements ont été très longs et les rendements toujours très faibles. (*c*). On a opéré en présence de magnésie. Si l'on dilue les deux corps réagissants dans cette matière inerte, la température s'élève beaucoup moins. En faisant varier les proportions de magnésie, on arrive finalement à éviter la formation du silicium fondu et celle du siliciure de magnésium. On peut donc appliquer ce résultat à la préparation du silicium amorphe.

» *Préparation du silicium amorphe.* — On prend les proportions de silice et de magnésium indiquées par la formule

$$SiO^2 + 2Mg = Si + 2MgO,$$

auxquelles on ajoute une quantité de magnésie égale au quart de leur poids.

» On a employé : silice, 180^gr; magnésium, 144^gr; magnésie, 81^gr. La silice choisie est du quartz pulvérisé que le commerce livre dans cet état; le magnésium est la poudre employée pour les appareils de photographie; enfin, la magnésie est le produit ordinaire que l'on a soin de calciner fortement avant l'expérience. Ces trois substances, mélangées de façon à former une poudre bien homogène, sont versées non tassées dans un creuset en terre de capacité double, recouvertes d'une couche de magnésie, puis desséchées aussi complètement que possible.

» Lorsqu'on veut opérer la réduction, on introduit le creuset encore chaud dans le four Perrot préalablement porté au rouge. Au bout de deux à trois minutes la réaction se déclare. Elle se manifeste par un bruissement de quelques instants et une incandescence vive de toute la masse; quelquefois, il y a distillation d'un peu de magnésium qui s'échappe entre le creuset et son couvercle. Une minute après, on éteint le four et on retire le creuset que l'on maintient fermé. On constate que la matière a augmenté de volume, ce qui légitime l'emploi de creusets de grande dimension. La réaction se produit à la température de 540° mesurée à la pince thermo-électrique. Cette indication peut être mise à profit lorsqu'il s'agit de sécher le produit : il suffit de porter le creuset tout chargé au four Perrot maintenu vers 300° ou 400°.

» On peut aussi remédier à l'inconvénient des grands creusets qui trouvent diffici-

lement place dans des fours moyens. Il suffit de les remplacer par de plus petits que l'on recouvre tout simplement d'un second creuset renversé et percé d'un petit trou à sa base, laquelle pourra émerger par l'orifice du couvercle du four. C'est ainsi que la plupart des charges ont été faites avec des creusets n° 14 munis d'un creuset n° 12 comme couvercle. Il n'est pas nécessaire, en effet, que le tout soit porté à la température de réduction. On peut la produire en plaçant le mélange sur une assiette et le recouvrant de poudre de magnésium. Il suffit alors d'approcher une allumette enflammée : le métal brûle, et la chaleur dégagée par la combustion de ce dernier amorce la réaction qui se continue d'elle-même.

» Après refroidissement, on trouve une masse parfaitement homogène de couleur marron clair, sans marbrures bleues on brunes [1], poreuse et friable que l'on détache très facilement. Les parois intérieures du creuset sont devenues gris bleu, ce qui montre que le magnésium a aussi exercé son action réductrice sur ces dernières. Si l'on veut obvier à cet inconvénient, on doit brasquer de magnésie l'intérieur des creusets ou bien rejeter les parties en contact avec les parois.

» On traite la poudre d'abord par l'acide chlorhydrique. Si le mélange était bien intime, il n'y a pas trace de siliciure d'hydrogène; donc pas de siliciure de magnésium formé dans la réaction. L'acide sulfurique bouillant enlève les dernières traces de magnésium libre ou combiné. Puis, par deux ou trois traitements alternés à l'acide fluorhydrique, au bain-marie et à l'acide sulfurique bouillant, on fait disparaître la silice et les siliciures. On termine par une ébullition à l'acide chlorhydrique, puis à l'eau.

» Après dessiccation, on obtient une matière pulvérulente, de couleur marron, parfaitement homogène. Parfois, surtout lorsque les charges ont été trop fortes ou les mélanges peu homogènes, on découvre, à l'œil nu, des grains brillants, très fins et d'autres plus volumineux, de nuance plus foncée. Au microscope ils présentent des formes bizarres. C'est la chaleur dégagée par la réaction qui, leur ayant fait subir un commencement de fusion, a eu pour effet de les polir en certains points ou de les souder en d'autres. Si l'on veut les éliminer, on les sépare par lévigation; si l'on veut les éviter absolument, on augmente la proportion de magnésie.

» En employant des matières premières chimiquement pures, on obtient un silicium titrant 99,09 à 99,60 pour 100. Avec les produits commerciaux, on a des chiffres très voisins [2]. »

---

[1] Au début de ces recherches, lorsque les mélanges n'étaient pas suffisamment intimes ou qu'ils contenaient de l'eau, j'ai obtenu aussi de violentes explosions et des marbrures indiquant une matière non homogène.

[2] Ce travail a été fait au laboratoire des Hautes Études de l'École supérieure de Phrmaacie.

CHIMIE. — *Sur l'état protomorphique. — Sulfures de zinc et de manganèse.* Note de M. A. VILLIERS, présentée par M. H. Moissan.

« Nous avons rappelé précédemment (*Comptes rendus*, t. CXIX, p. 1208 et 1263, et t. CXX, p. 46) certaines réactions déjà connues des sulfures de nickel et de cobalt, et nous avons indiqué quelques propriétés nouvelles de ces corps, qui nous semblent démontrer qu'au moment de leur formation ils doivent exister sous un état différent de celui sous lequel nous les connaissons une fois formés, et que nous proposons de désigner sous le nom d'*état protomorphique*.

» Les réactions produites sous cet état par les sulfures de nickel et de cobalt ne sont qu'un exemple des réactions dont on connaît déjà un certain nombre et qui peuvent être produites par les corps avant qu'ils aient acquis leurs propriétés définitives, après avoir éprouvé une ou plusieurs transformations correspondant très probablement à des condensations, avec dégagement de chaleur, souvent manifestées par des phénomènes de cristallisation. Ces transformations sont immédiates et ne peuvent être constatées par les méthodes calorimétriques, mais seulement par les réactions chimiques effectuées au moment de leur formation. C'est le cas du sulfure de nickel. Ou bien elles ne se produisent que lentement, soit en quelques minutes, et peuvent alors être mises en évidence par le dégagement de chaleur qui se poursuit après que les corps constituant le système primitif ont été mis en présence, soit pendant plusieurs jours, plusieurs années quelquefois, pendant un temps trop long pour qu'on puisse observer directement le dégagement de chaleur qui leur correspond. Dans ce dernier cas, qui est celui d'un grand nombre d'oxydes et de sels précipités, on pourra, à chaque instant, avoir une idée de l'état actuel des corps soit par les quantités de chaleur qui se dégagent lorsqu'on les amène à un état final déterminé, soit par les différences que l'on observe dans les propriétés chimiques.

» Le *protomorphisme* des sulfures métalliques précipités peut être manifesté, par cette dernière méthode, pour un assez grand nombre de sulfures autres que les sulfures de nickel et de cobalt, dont nous avons déjà parlé, et les sulfures précipités peuvent produire certaines réactions intéressantes à un double titre, car elles indiquent l'existence de composés nouveaux, et sont quelquefois susceptibles d'application en Chimie analytique.

» *Sulfure de zinc.* — La transformation du sulfure de zinc précipité n'est pas immédiate, à froid, comme celle des sulfures de nickel et de cobalt. Elle est très rapide à chaud, mais elle se poursuit, pendant plusieurs heures au moins, à la température ordinaire. C'est ce que l'on peut encore manifester par l'action des sulfures alcalins.

» M. Thomsen (*Deutsche Chemische Gesellschaft,* t. XI, p. 2044; 1878) a montré que le sulfure de sodium donne, avec une solution de sulfate de zinc, un précipité de sulfure de zinc; que, si l'on remplace le sulfure alcalin par le sulfhydrate de sulfure, le sulfure de zinc se forme encore si l'on emploie ce dernier en quantité équivalente; mais que, si l'on verse le double de sulfhydrate de sulfure, on n'obtient pas de précipité, mais une liqueur limpide ou opalescente, qui fournit un précipité de sulfure de zinc ou de sulfhydrate, lorsqu'on ajoute soit de la soude, soit un acide.

» La combinaison soluble du sulfure de zinc et du sulfhydrate de sulfure alcalin, comparable à celle de l'oxyde de zinc et de l'hydrate de potasse, peut être produite encore plus nettement de la manière suivante :

» Si dans la liqueur alcaline obtenue en versant une dissolution de sulfate de zinc dans de la soude, jusqu'à ce que l'oxyde de zinc cesse de se redissoudre, on fait passer de l'hydrogène sulfuré, on constate que les premières bulles de gaz déterminent la précipitation du zinc à l'état de sulfure. Si l'on continue l'action de l'hydrogène sulfuré, ce précipité se redissout et l'on obtient, en quelques instants, une liqueur complètement limpide, pourvu que la dilution soit assez grande, par exemple avec une liqueur préparée avec des solutions de soude et de sulfate de zinc à 10 pour 100, et diluée ensuite au dixième. Les acides faibles et les alcalis y précipitent encore du sulfure de zinc; la même précipitation se produit à l'ébullition. Il s'agit donc bien d'une combinaison de sulfure de zinc et de sulfhydrate de sulfure de sodium.

» Il est facile de montrer, en ne modifiant que très légèrement les conditions de l'expérience précédente, que le sulfure de zinc récemment précipité subit une transformation.

» Si, en effet, après avoir fait passer les premières portions d'hydrogène sulfuré, de manière à précipiter le sulfure de zinc, on ne prolonge pas l'action du courant gazeux, et si l'on abandonne le mélange à la température ordinaire, vers 15° à 20°, après avoir soigneusement bouché le vase dans lequel on a effectué la précipitation de manière à éviter l'accès de l'air, on constate qu'au bout de quelques heures le sulfure de zinc n'est plus susceptible de se redissoudre par l'action d'une nouvelle quantité d'hydrogène sulfuré, quel que soit le temps pendant lequel on fait passer ce gaz dans la liqueur.

» Cette transformation peut être immédiate ou lente, suivant des conditions que nous définirons prochainement.

» Le sulfure de zinc précipité sous sa modification soluble dans le sulf-

hydrate de sulfure de sodium, est toujours amorphe. Sous sa modification insoluble, nous l'avons toujours trouvé cristallisé.

» L'emploi du sulfhydrate de sulfure de sodium permet de séparer le sulfure amorphe du sulfure cristallisé, et de suivre ainsi la marche de la transformation, lorsqu'elle ne se fait que d'une manière progressive.

» Nous ferons remarquer, au point de vue analytique, que les faits précédents montrent que, dans la séparation des métaux, on ne doit faire usage que des sulfures alcalins et non des sulfhydrates de sulfures, surtout si l'on fait la précipitation à froid, et que, de même, on ne peut substituer à l'emploi des sulfures alcalins celui de l'acide sulfhydrique, en faisant passer ce gaz dans la liqueur alcaline.

» On voit aussi qu'il peut se présenter une cause d'erreur dans la recherche qualitative du zinc, et que la précipitation du sulfure de zinc par l'hydrogène sulfuré dans un milieu alcalin peut passer inaperçue. Aussi convient-il d'effectuer cette précipitation dans le liquide sursaturé par l'acide acétique.

» *Sulfure de manganèse.* — Le protomorphisme du sulfure de manganèse ne peut être manifesté par la réaction précédente, du moins dans les conditions où l'on peut manifester le protomorphisme du sulfure de zinc.

» On peut même séparer le manganèse du zinc en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré pendant plusieurs minutes, dans la liqueur additionnée de chlorhydrate d'ammoniaque et d'ammoniaque, en évitant un excès de ces derniers. Si la dilution est assez grande, le sulfure de manganèse se précipite seul à froid, et le sulfure de zinc passe dans la liqueur filtrée, d'où l'on peut le séparer par une addition d'acide acétique.

» Nous rappellerons cependant que le sulfure de manganèse peut se présenter au moins sous deux aspects fort différents, tantôt de couleur chair, tantôt vert. Les deux modifications correspondent à des états d'hydratation différents. La transformation de la première dans la seconde, découverte par Berzélius, a été étudiée par M. Muck (*Zeitsch. f. Chem.*, t. V, p. 580, et t. VI, p. 6) et par MM. P. de Clermont et H. Guiot (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XXVII, p. 353; 1877). La première forme peut être comparée au sulfure de zinc amorphe, la seconde au sulfure de zinc cristallisé. La transformation du sulfure de manganèse paraît se produire dans des conditions analogues à celles du sulfure de zinc, mais plus difficilement; par exemple, à une température plus élevée, ou dans des liqueurs plus concentrées.

» Il faut remarquer, du reste, que l'indication négative constatée ici ne démontre nullement que le sulfure de manganèse ordinaire, de couleur chair, ne provienne pas lui-même d'une transformation d'un sulfure existant sous un état protomorphique encore moins avancé. Il est possible que ce dernier puisse être mis en évidence par des réactions différentes. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques réactions sensibles des acides amido-benzoïques.* Note de M. **Oechsner de Coninck.**

« Voici quelques réactions très sensibles que j'ai eu l'occasion d'employer en analysant des mélanges d'acides amido et nitro-benzoïques; on les exécute en plaçant l'isomère, ou le mélange d'isomères, c'est-à-dire quelques parcelles de substance, sur un verre de montre, et ajoutant le réactif petit à petit.

» Je ferai connaître l'action des hypochlorites, hypobromites et hypoiodites alcalins de l'hypochlorite de calcium, et du perchlorure de fer en solution aqueuse très étendue.

» I. *Action de l'hypochlorite de sodium alcalin sur les acides amido et nitro-benzoïques.* — Avec l'acide ortho-amido-benzoïque, la liqueur se colore en rouge de sang.

» Avec l'acide méta, rouge brun.

» Avec l'acide para, rouge orangé.

» La réaction est particulièrement sensible avec l'isomère ortho.

» Les trois acides nitro-benzoïques *ne donnent rien* dans les mêmes conditions.

» II. *Action de l'hypobromite de sodium alcalin sur les mêmes acides.* — Avec l'acide ortho-amido-benzoïque, la liqueur se colore en rouge orangé foncé.

» Avec l'acide méta, rouge orangé vif.

» Avec l'acide para, rouge orangé vif.

» Les trois acides nitro-benzoïques ne donnent rien, en présence du même réactif.

» III. *Action de l'hypoïodite de sodium alcalin.* — Je prépare le réactif en dissolvant, dans un excès de lessive de soude pure et concentrée, un peu d'iode jusqu'à commencement de coloration jaunâtre.

» Avec l'acide ortho-amido-benzoïque, la liqueur se colore en rouge orangé.

» Avec l'acide méta, jaune foncé.

» Avec l'acide para, jaune franc.

» Avec les acides nitro-benzoïques, rien de semblable; les *cristaux* de l'isomère ortho deviennent jaune foncé au contact du réactif, mais les *liqueurs* ne se colorent pas comme dans les autres réactions.

» IV. *Action de l'hypochlorite de potassium alcalin.* — Avec l'acide ortho-amido-benzoïque, la liqueur devient rouge brun très foncé.

» Avec l'acide méta, rouge brun foncé.

» Avec l'acide para, rouge orangé foncé.

» Aucune réaction colorée avec les acides nitro-benzoïques.

» V. *Action de l'hypobromite de potassium alcalin.* — Avec l'acide ortho-amido-benzoïque, liqueur colorée en rouge orangé vif;

» Avec l'acide méta, même teinte.

» Avec l'acide para, même teinte.

» Le même réactif ne donne rien avec les acides nitro-benzoïques.

» VI. *Action de l'hypoïodite de potassium alcalin.* — Ce réactif a été préparé comme l'hypoïodite de sodium.

» Avec l'acide ortho-amido-benzoïque, liqueur colorée en rouge brun.

» Avec l'acide méta, orangé foncé.

» Avec l'acide para, orangé vif.

» Avec les acides nitro-benzoïques, on n'observe pas de coloration dans les liqueurs.

» Il est à remarquer que les *cristaux* de l'isomère ortho se colorent en rouge orangé, et ceux de l'isomère para en jaune paille, au contact du réactif.

» VII. *Action de l'hypochlorite de calcium alcalin.* — Le réactif a été employé en solution étendue.

» Avec l'acide ortho-amido-benzoïque, liqueur colorée en violet foncé, virant bientôt au noir ou au vert sale; cette réaction est extrêmement sensible.

» Avec l'acide méta, jaune brun.

» Avec l'acide para, jaune brun.

» Aucune réaction avec les acides nitro-benzoïques.

» *Action du perchlorure de fer en solution aqueuse très étendue.* — Avec l'acide ortho-amido-benzoïque, liqueur colorée en rose, puis en rouge vineux.

» Avec l'acide méta, jaune ambré.

» Avec l'acide para, rouge brun.

» La même solution de chlorure ferrique ne réagit pas avec les acides benzoïques; toutefois, les cristaux de l'isomère ortho prennent, au bout d'un certain temps, une coloration rouge clair.

» Dans une série de Notes présentées à l'Académie, de 1892 à 1895, j'ai fait connaître certaines réactions différencielles entre les acides amido et nitro-benzoïques isomériques. Ces relations ne sont comparables ni comme sensibilité, ni comme rapidité, à celles que je décris aujourd'hui. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une classe de nitriles.* Note de M. **Albert Colson**, présentée par M. Schützenberger.

« Dans une précédente Communication, j'ai décrit deux éthers cyanés de la forme $CH^3\text{-}CH\langle^{OR}_{CAz}$ ([1]). L'identité de leur point d'ébullition, leur odeur éthérée et leurs réactions portent à les considérer comme des isomères physiques. Ils sont stables l'un et l'autre, et, sous l'action de la po-

---

([1]) L'isomère $CAz\text{-}CH^2.CH^2OC^2H^5$ a été obtenu par M. Henry, professeur à l'Université de Louvain; il bout à 172°.

tasse en fusion, donnent un dégagement d'ammoniaque sans perdre d'acide cyanhydrique.

» Il en est autrement du nitrile lactique $CH^3\text{-}CH\langle{}^{OH}_{CAz}$, découvert, ainsi que ses homologues, par MM. Armand Gautier et M. Simpson. Tous ces corps, sous l'influence de la potasse, de l'eau, même d'une simple élévation de température, se scindent en aldéhydes et en acide prussique. D'autre part, ils se forment par le contact prolongé des aldéhydes avec l'acide prussique :

$$CH^3 - \underset{H}{C}O + CAz\mathbf{H} = CH^3 - \underset{H}{C}(O\mathbf{H})CAz.$$

» Les composés de MM. Gautier et Simpson se comportent donc comme des combinaisons moléculaires et diffèrent des nitriles en ce que, au contact de l'eau, ils perdent le groupement CAz à l'état d'acide prussique, tandis que le propre des nitriles est de fixer de l'eau sur ce groupe CAz inhérent à la molécule.

» Je me suis demandé si, en enlevant l'atome d'hydrogène **H** provenant de l'acide prussique générateur, la molécule de *cyanal* [1] perdrait sa tendance à dégager de l'acide cyanhydrique et si je rentrerais dans le type stable $CH^3.CH\langle{}^{OR}_{CAz}$ mentionné au début de cette Note et qui, lui, possède la propriété des nitriles.

» *Acétate de cyanal* $CH^3.CH\langle{}^{C^2H^3O^2}_{CAz}$. — Appliquant la méthode habituelle, j'ai soumis le cyanal à l'action du chlorure d'acétyle

$$CH^3.CH\langle{}^{O\mathbf{H}}_{CAz} + C^2H^3OCl = CH^3.CH\langle{}^{C^2H^3O^2}_{CAz} + \mathbf{H}Cl.$$

» Après avoir chassé l'excès de chlorure, lavé à l'eau alcaline le résidu, séché sur du carbonate de potasse et distillé la matière huileuse qui surnageait l'eau alcaline, j'ai obtenu un liquide bouillant à 167° sous la pression 750^{mm}.

» Ce corps, par son analyse et sa densité de vapeur, répond à la composition de l'acétate de cyanal. M. P. Henry, qui a déjà décrit ce composé [2], lui attribue pour point d'ébullition 175°. Il résulte de ses recherches que sa densité de vapeur prise à 100° sous pression réduite est normale; j'ai trouvé le même résultat en opérant par la méthode de Meyer dans l'aniline.

---

(1) J'appelle *cyanal* les nitriles de MM. Arm. Gautier et Simpson : ce nom rappelant l'origine de ces composés (acide cyanhydrique et aldéhydes).

(2) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, t. XVIII, p. 702; 1889.

» Cet acétate n'est donc plus une combinaison moléculaire, mais il a tous les caractères d'une molécule chimique. J'en ai fait l'étude au point de vue spécial qui me préoccupait.

» Son point d'ébullition pris dans un ballon à double enveloppe est 169° (non corrigé) à la pression 760. Sa densité liquide est 1,052 à 0° et 1,032 à 14°. L'acétate de cyanal est soluble dans vingt-cinq fois son poids d'eau, et la solution ne précipite pas par l'azotate d'argent, même à la longue. Il est soluble dans l'éther, l'alcool, l'acide acétique, etc. Ce corps, malgré sa constitution, n'a pas les caractères habituels des nitriles ni des alcools secondaires. En effet, d'abord il se saponifie par l'eau plus lentement qu'un acétate d'alcool primaire.

» Comparons, en effet, une dissolution contenant $4^{gr},5$ d'acétate de cyanal dans 200^{cc} d'eau avec une solution d'acétate d'éthyle renfermant, par litre, le même poids d'acide acétique. A la température de 33°-35°, on trouve comme acidité (mesurée avec une liqueur de potasse au $\frac{1}{10}$ de molécule) sur 100^{cc} :

	Cyanal.	Éther acétique.
Au bout de 3×24^h.....	$3^{cc},5$	$5^{cc},8$
» » 17×24^h.....	$28^{cc},0$	$40^{cc},0$

» L'addition d'une solution alcaline renverse les résultats en activant considérablement la saponification du composé cyanaldique.

» Si l'on opère à chaud, vers 140°, les résultats sont tout à fait remarquables. En effet, au bout de trois heures de chauffe, l'acétate de cyanal est loin d'être entièrement saponifié. Il y a plus : à chaque molécule d'acide acétique mise en liberté correspond sensiblement la formation d'une molécule d'acide prussique et l'eau renferme de l'aldéhyde ; de sorte que dans ces conditions la molécule d'acétate cyanaldique éprouve une triple scission qui régénère tous ses éléments constituants, de même que sous l'action de l'eau un éther composé régénère ses deux éléments constituants, alcool et acide :

$$CH^3.CH\begin{matrix}\diagup C^2H^3O^2 \\ \diagdown CAz\end{matrix} + H^2O = CH^3.CH.O + C^2H^4O^2 + HCAz.$$

» Cette propriété se rencontre dans les éthers des cyanals supérieurs ; elle caractérise donc ce genre de composés.

» On peut la mettre en évidence par des expériences variées : quantitativement, en ajoutant $1^{gr},1$ d'acétate d'argent à une solution d'acétate de cyanal ($1^{gr},7$ dans 50^{cc} d'eau), on trouve, après quatre heures de chauffe à 140°, une acidité correspondant à $13^{gr},6$ de potasse et à 1 molécule par litre, c'est-à-dire sensiblement le double de l'acide acétique renfermé dans l'acétate d'argent. Qualitativement, l'addition d'acétate de cyanal à une solution ammoniacale d'azotate d'argent additionnée de potasse donne immédiatement à froid un dépôt adhérent d'argent métallique.

» Une solution aqueuse d'acétate de cyanal, additionnée d'une trace de phosphates d'ammoniaque et de potasse et ensemencée de penicillium, n'accuse aucun trouble, à 12°, au bout d'un mois et demi.

» Le gaz chlorhydrique sec donne avec l'acétate de cyanal un corps cristallisé sur lequel je reviendrai.

» *Propionate de cyanal* $CH^3.CH\left\langle\begin{matrix}C^3H^5O^2\\CAz\end{matrix}\right.$. — Il s'obtient aisément en traitant le cyanal par le chlorure de propionyle. La réaction est très vive. Débarrassé de l'excès de chlorure, lavé, séché et distillé, ce corps se présente sous l'aspect d'un liquide bouillant à 181°-182° sous la pression 760^{mm} (1). Sa densité à 0° est 1,022; à 18° elle est 1,004; sa saveur est sucrée; il se dissout dans trente fois son poids d'eau.

» Au point de vue chimique, il possède les mêmes propriétés que son homologue ci-dessus décrit : par l'eau bouillante il se scinde en ses éléments constituants : aldéhyde, acide propionique et acide prussique; au contact d'une solution ammoniacale d'azotate d'argent, il argente le verre.

» *Acétate de propylcyanal* $C^2H^5.CH\left\langle\begin{matrix}C^2H^3O^2\\CAz\end{matrix}\right.$ (2). — MM. Arm. Gautier et Simpson ont préparé le propylcyanal en laissant en contact l'aldéhyde propionique et l'acide cyanhydrique sec : c'est un corps tout à fait instable. J'ai répété cette préparation et, dans le mélange obtenu, j'ai ajouté un excès de chlorure d'acétyle en refroidissant le récipient. La réaction est très vive, et le composé obtenu est mêlé de carbylamines, si l'on en juge à l'odeur.

» La réaction est plus facile et plus nette si, dans 120^{cc} de chlorure d'acétyle fortement refroidi, on fait tomber lentement, à l'aide d'un entonnoir à brome, en agitant sans cesse, 90^{gr} de propylcyanal. On laisse la masse s'échauffer lentement, on distille l'excès de chlorure d'acétyle, et, dans le vide, vers 100°, on obtient un liquide qui, redistillé à la pression 762^{mm}, passe à 183° : c'est l'acétate de propylcyanal. Sa densité à 0° est 1,019; à 12°,5, elle est 1,006. Il est très peu soluble dans l'eau et se décompose en ses éléments sous l'influence des alcalis.

» En résumé, les éthers des cyanals résistent à la chaleur; mais, à l'inverse des éthers cyanés, ils cèdent aisément les éléments de l'acide cyanhydrique. Je me propose de rechercher si l'éther cyané insoluble se rattache ou non aux cyanals. »

		C pour 100.	H pour 100.	Az pour 100.	Poids mol.
(1)	*Analyse*.......	56,18	7,10	10,73	128,5
	Théorie.........	56,70	7,08	11,03	127
(2)	*Analyse*.......	56,75	6,85	11,00	»

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la constitution de l'hexaméthylènetétramine.* Note de MM. **R. Cambier** et **A. Brochet**, présentée par M. P. Schützenberger.

« En faisant réagir le gaz ammoniac sec sur le trioxyméthylène, Boutlerow obtint en 1858 une base répondant à la formule $C^6H^{12}Az^4$, à laquelle il donna le nom d'*hexaméthylènetétramine* (1). Cette base possédait les propriétés des ammoniaques composées : elle formait un chlorhydrate $C^6H^{12}Az^4,HCl$, un chloroplatinate $[C^6H^{12}Az^4,HCl]^2.PtCl^4$ et se combinait aux iodures alcooliques $RI.C^6H^{12}Az^4$.

» Depuis cette époque le trioxyméthylène ayant été identifié avec l'aldéhyde formique dont il est un des polymères, l'hexaméthylènamine s'obtient plus aisément en traitant la solution commerciale de formaldéhyde par l'ammoniaque aqueuse et en évaporant dans le vide.

» Un certain nombre de formules de constitution ont été proposées pour ce corps; elles ont toutes, à part celle de Boutlerow, l'inconvénient de s'écarter du type ammoniaque composée.

» A la suite d'un certain nombre de recherches sur cette base nous avons été amenés à lui donner la formule suivante

$$\begin{array}{l} \quad\;\diagup CH^2 - Az = CH^2 \\ Az - CH^2 - Az = CH^2. \\ \quad\;\diagdown CH^2 - Az = CH^2 \end{array}$$

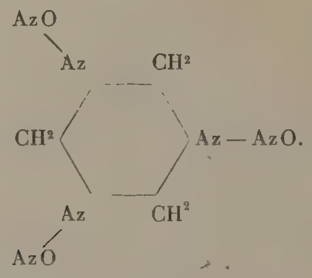
» On voit de prime abord que cette formule a l'avantage : 1° de mettre bien en évidence les propriétés des ammoniaques composées; 2° de montrer la facile transformation de l'hexaméthylènamine en ammoniaque et aldéhyde formique sous l'influence des acides employés en excès; 3° d'expliquer aisément l'action de l'acide nitreux. Si cet acide réagit sur un excès d'hexaméthylènamine il se dégage de l'anhydride carbonique, et il se fait de la dinitrosopentaméthylène-tétramine $(CH^2)^5Az^4(AzO)^2$ (2) dont la constitution, d'après notre hypothèse, serait la suivante

$$\begin{array}{c} \qquad\quad \diagup AzO \\ \diagup CH^2 - Az - CH^2 \diagdown \\ Az \text{———} CH^2 \text{———} Az. \\ \diagdown CH^2 - Az - CH^2 \diagup \\ \qquad\quad \diagdown AzO \end{array}$$

(1) Boutlerow, *Répertoire de Chimie pure*, p. 221; 1858.

(2) F. Mayer, *Deutschen Chemischen Gesellschaft*, t. XXI, p. 2883.

Si, au contraire, l'acide est en excès, il se forme de la trinitrosotriméthylènetriamine $(CH^2)^3Az^3(AzO)^3$ (1). La transformation du produit de Griess en celui-ci se conçoit aisément par perte de $Az(CH^2)^2$ et fixation de AzO sur l'azote restant



» Cette formule est précisément celle proposée par Mayer.

» Étant données nos connaissances actuelles, la seule objection qui puisse être faite à la constitution de l'hexaméthylènamine que nous proposons est de prévoir l'existence de dérivés d'addition de la forme $C^6H^{12}Az^4R^6$, alors que l'on n'a obtenu jusqu'ici que les termes en R^2 et R^4.

» Est-ce bien là une objection? Les composés d'addition de la forme $AzBr - CH^2Br$ sont peu stables; or, précisément les bromures et iodures $C^6H^{12}Az^4.R^4$ perdent facilement une partie de leur élément halogène par simple exposition à l'air; on conçoit alors que ces termes soient une limite d'addition.

» Enfin, nous citerons la formation de méthylènamidoacétonitrile $CAz - CH^2 - Az = CH^2$, obtenu par MM. Jay et Curtius (2) en faisant réagir l'aldéhyde formique sur le cyanure d'ammonium. Ce composé, traité par les acides, régénère l'aldéhyde formique en donnant le nitrile amido-acétique $CAz - CH^2 - AzH^2$. De même l'hexaméthylènamine donne, dans les mêmes conditions, de l'aldéhyde formique, mais dans ce cas l'hydratation est complète avec formation d'ammoniaque, tandis que dans le nitrile de MM. Jay et Curtius, le carbone servant de lien entre l'azote et CH^2, la combinaison est stable.

» Le méthylènamidoacétonitrile serait donc à l'acide cyanhydrique ce que l'hexaméthylènamine est à l'ammoniaque, d'après notre hypothèse.

» Ajoutons que la formule que nous proposons expliquerait par hydro-

(1) Griess et Harrow, *Ibid.*, t. XXI, p. 2737.

(2) Jay et Curtius, *Deutschen Chemischen Gesellschaft*, t. XXVII, p. 59.

génation la formation de méthylamine indiquée par MM. Trillat et Fayollat ([1]); mais nous insistons sur ce fait que l'on ne peut déduire de cette expérience une formule de constitution de l'hexaméthylènamine.

» En effet, en traitant cette base par un réducteur alcalin : amalgame de sodium, sodium et alcool, aluminium et lessive alcaline, on n'obtient pas de méthylamine, tandis que l'on en obtient en traitant l'hexaméthylènamine non seulement par le zinc et l'acide chlorhydrique, mais également avec l'acide chlorhydrique seul; il se forme encore de la méthylamine, plus difficilement, il est vrai, si l'on additionne l'acide chlorhydrique d'acide chromique ou si on le remplace par l'acide azotique. La prétendue hydrogénation de MM. Trillat et Fayollat est donc au moins inutile et la formation de méthylamine est due à une réaction secondaire tout à fait différente, sur laquelle nous reviendrons d'ailleurs prochainement. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le méthylal éthylénique.* Note de M. **Louis Henry**, présentée par M. Friedel.

« Le numéro des *Comptes rendus* du 4 juin 1894 ([2]), renferme une Note de MM. A. Trillat et R. Cambier, ayant pour titre : « Action du trioxyméthylène sur les alcools en présence du perchlorure de fer et sur les nouveaux dérivés méthyléniques qui en résultent. » Cette Communication a présenté pour moi un intérêt tout spécial, puisque je m'occupe depuis assez longtemps des composés monocarbonés. Mon intention n'est pas d'en faire en ce moment l'examen. Je n'en veux relever qu'un seul point.

» Selon MM. Trillat et Cambier, le produit de l'action du trioxyméthylène sur le glycol éthylénique est le dérivé méthylénique de celui-ci. Ils lui assignent la formule suivante $H^2C[O-CH^2-CH^2OH]^2$, formule qu'ils déclarent confirmée par l'analyse de ce produit et la détermination de la densité de sa vapeur. Ce composé constitue, selon ces auteurs, un liquide bouillant à 74°-75°, *légèrement* soluble dans l'eau.

» Je me suis occupé autrefois du méthylal diéthylique $H^2C[OC^2H^5]^2$, dont le point d'ébullition est vers 85°. Il m'a paru, de prime abord, *impossible* que le dérivé bi-hydroxylé, bi-primaire, de ce composé, fût plus volatil que ce composé lui-même, et j'ai conçu des doutes sur l'exactitude de la détermination spécifique du corps obtenu et décrit par MM. Trillat et Cambier.

» J'ai été ainsi amené à refaire leurs expériences, en ce qui concerne l'action du trioxy-méthylène sur le glycol éthylénique.

([1]) Trillat et Fayollat, *Comptes rendus*, t. CXVII, p. 628.

([2]) *Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 1277.

» Je me hâte de dire que leurs indications sont exactes en bien des points, mais ils me paraissent s'être mépris sur la nature du composé que fournit cette réaction. Ce composé n'est autre, en effet, que le *méthylal éthylénique* $H^2C\left\langle\begin{array}{l}O-CH^2\\ \quad\ |\\ O-CH^2,\end{array}\right.$ ou l'*oxyde mixte méthyléno-éthylénique*.

» Ce corps constitue un liquide d'une limpidité parfaite, sans consistance, très mobile, d'une odeur piquante rappelant celle du méthanal, en solution aqueuse; d'une saveur brûlante, piquant énergiquement la langue. Sa densité à $+3^\circ$ est égale à $1,0828$. *Il se dissout aisément dans l'eau, avec laquelle il est miscible en toutes proportions;* le chlorure calcique et le carbonate bipotassique le séparent de sa solution aqueuse sous forme de couche surnageante. Il bout sous la pression de 750^{mm} à 78°. Sa densité de vapeur, déterminée selon la méthode de Hofmann, a été trouvée égale à 2,50.

Substance........................	$0^{gr},0397$
Tension de la vapeur..............	162^{mm}
Volume »	$78^{cc},8$
Température.....................	100°

» La densité calculée est 2,55. La densité de la vapeur de $C^5H^{12}O^4$ est 4,69.

» L'analyse de ce composé a fourni les résultats suivants :

	Trouvé pour 100.	Calculé.	
		$C^3H^6O^2$.	$C^5H^{12}O^4$.
C............................	48,43	48,64	44,11
H............................	8,06	8,10	8,82

» Je ferai remarquer qu'entre le méthylal biméthylique et le méthylal éthylénique, il existe les mêmes relations de composition qu'entre l'oxyde de méthyle et l'oxyde d'éthylène.

$$O\left\langle\begin{array}{l}CH^3\\ CH^3\end{array}\right., \qquad O\left\langle\begin{array}{l}CH^2\\ |\\ CH^2\end{array}\right.,$$

$$H^2C\left\langle\begin{array}{l}OCH^3\\ OCH^3\end{array}\right., \qquad H^2C\left\langle\begin{array}{l}O-CH^2\\ \quad\ |\\ O-CH^2\end{array}\right..$$

» Aussi les relations de volatilité entre les composés correspondants de ces deux groupes sont-elles les mêmes.

$$O\left\langle\begin{array}{l}CH^3\\ CH^3\end{array}\right. \text{Ébull. } -23^\circ, \qquad O\left\langle\begin{array}{l}CH^2\\ |\\ CH^2\end{array}\right. \text{Ébull. } +13^\circ.$$

Différence : $+36^\circ$;

$$H^2C\left\langle\begin{array}{l}OCH^3\\ OCH^3\end{array}\right. \text{Ébull. } +42^\circ, \qquad H^2C\left\langle\begin{array}{l}OCH^2\\ \ \ |\\ OCH^2\end{array}\right. \text{Ébull. } +78^\circ.$$

Différence : $+36^\circ$.

» La soudure des deux fragments — CH^3, à la suite de l'élimination de H^2, détermine, dans les deux cas, une élévation dans le point d'ébullition de 36°.

» Mon intention n'est pas de faire aujourd'hui l'étude complète, au point de vue chimique, du méthylal éthylénique. Il possède, d'une manière générale, les mêmes propriétés que d'autres composés de cette sorte déjà connus, et notamment que l'acétal éthylénique de Wurtz (¹) :

$$H^3C - CH\begin{cases} O - CH^2 \\ \quad\;\; | \\ O - CH^2 \end{cases}.$$

» Comme celui-ci, il réagit vivement sur le pentachlorure de phosphore et il se combine par addition, avec une violence extraordinaire, au brome qui s'y décolore instantanément.

» Il se dissout dans le chlorure d'acétyle sans manifester aucun indice de réaction, du moins à la température ordinaire. L'inertie de ce réactif constate à l'évidence l'absence du groupement —OH dans ce composé.

» J'ajouterai encore que le méthylal éthylénique ne me paraît pas pouvoir supporter impunément le contact prolongé du chlorure calcique, ni être soumis à des distillations répétées. A l'instar d'autres composés mixtes, ce corps me semble se dédoubler à la longue, sous l'action de la chaleur, dans les deux composés simples dont il renferme les éléments : l'oxyde de méthylène $H^2C = O$ et l'oxyde d'éthylène $H^4C^2 = O$. A la fin de sa distillation, le thermomètre s'élève comme lors de la distillation de l'oxyméthylène $(H^2C = O)^n$ et l'on recueille une certaine quantité de celui-ci sous forme de sublimé solide. Quoi qu'il en soit, la préparation et la purification de ce composé intéressant sont des plus aisées (²).

» Je me propose de faire le véritable méthylal bi-éthylique bi-hydroxylé symétrique : $H^2C[O - CH^2 - CH^2OH]^2$.

(¹) *Comptes rendus*, t. LIII, p. 378; 1861.

(²) Je tiens à ajouter qu'il est nécessaire de pousser la distillation du produit brut de la réaction beaucoup plus loin que ne l'indiquent MM. Trillat et Cambier. Ce produit brut, un liquide épais et visqueux, me paraît être constitué par le produit d'addition du méthanal au glycol, $H^2C\begin{cases} OCH^2 - CH^2(OH) \\ OH \end{cases}$; le méthanal éthylénique $H^2C\begin{cases} O - CH^2 \\ \quad\;\; | \\ O - CH^2 \end{cases}$ se forme, selon moi, pendant la distillation, par déshydratation de ce produit d'addition. Il distille, en effet, beaucoup d'eau dont on se débarrasse par le chlorure calcique. Dans la réaction indiquée par MM. Trillat et Cambier, le rôle de Fe^2Cl^6 me paraît être principalement de désagréger, de dépolymériser le tri-oxy-méthylène qui, seul au bain d'eau, ne réagit pas sur le glycol.

» Je ne possède encore en ce moment que son dérivé bichlorhydrique $H^2C[O-CH^2-CH^2Cl]^2$, composé très bien défini, liquide, bouillant fixe à 218°. Il est évident que le dérivé bi-hydroxylé correspondant aura un point d'ébullition beaucoup plus élevé encore.

» Ce dérivé bichlorhydrique est lui-même le résultat de l'action de l'oxyde de méthyle-éthyle bichloré $H^2C\begin{matrix}\diagup O-CH^2-CH^2Cl\\ \diagdown Cl\end{matrix}$ sur le glycol monochlorhydrique $ClCH^2-CH^2(OH)$.

» Cet oxyde de méthyle-éthyle bichloré bi-primaire est un liquide bouillant à 153°. Il résulte de l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur le méthanal en solution aqueuse, en présence du glycol monochlorhydrique, conformément à la méthode que j'ai indiquée pour la préparation des éthers méthyliques monochlorés de la formule générale $H^2C\begin{matrix}\diagup OC^nH^{m+1}\\ \diagdown Cl\end{matrix}$ [1].

» La constitution de ces composés, sur lesquels je me propose de revenir dans un travail spécial, est donc établie d'une manière certaine. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelles recherches sur la pectase et sur la fermentation pectique*. Note de MM. **G. Bertrand** et **A. Mallèvre**, présentée par M. Dehérain.

« Dans une récente Communication [2] nous avons démontré que la fermentation pectique, c'est-à-dire la coagulation de la pectine sous l'influence du ferment non figuré que Fremy a désigné sous le nom de *pectase*, ne pouvait se faire en l'absence d'un sel de calcium, de baryum ou de strontium. Le précipité obtenu dans cette fermentation est en effet un pectate alcalino-terreux et non de l'acide pectique, comme on l'avait admis jusqu'ici.

» Nous montrerons aujourd'hui que la transformation de la pectine en pectate alcalino-terreux, sous l'influence de la pectase, n'est réalisable qu'en milieu sensiblement neutre, l'action des acides sur la fermentation pectique étant considérable. Ce point établi, nous ferons ressortir l'une de ses conséquences immédiates.

» Après avoir constaté qu'un mélange à volumes égaux de suc de carottes et de solution de pectine à 2 pour 100 se prenait en gelée compacte après une heure envi-

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXIII, p. 368; 1891, et *Bulletin de l'Académie de Belgique*, t. XXV (3e série), p. 439.

(2) *Comptes rendus*, t. CXIX, p. 1012.

ron, nous avons préparé une série de mélanges semblables auxquels nous avons ajouté des quantités croissantes d'acide chlorhydrique. Il est résulté de ces additions un retard dans la transformation pectique, d'autant plus notable que la proportion d'acide était plus élevée : avec $0^{gr},088$ de HCl pour 100^{cc} de mélange, le retard s'élevait déjà à près de quarante heures; si l'on dépassait un peu $0^{gr},100$, il n'y avait plus de coagulation.

» Des résultats analogues ont été obtenus en remplaçant l'acide chlorhydrique par un autre acide minéral, tel que l'acide sulfurique ou l'acide nitrique, ou même par un acide organique. Nous avons essayé, dans ce but, les acides malique, oxalique et citrique.

» Ainsi, malgré la présence des sels de calcium, une très petite quantité d'un acide libre, minéral ou organique, retarde jusqu'à la supprimer l'action de la pectase : il y a là un fait d'autant plus digne d'attention, que beaucoup de fruits contiennent, à côté du ferment, une proportion d'acides qui, à certaine époque de leur développement, dépasse de beaucoup les doses employées dans nos expériences.

» Il faut remarquer, toutefois, que l'action retardatrice des acides est notablement amoindrie par la présence d'une plus forte proportion de sels de calcium ou de ferment. C'est même pour cette raison que certains sucs végétaux nettement acides, tels que les sucs de cerises ou de framboises, déterminent néanmoins la coagulation de la pectine. *La fermentation pectique dépend, en somme, des proportions relatives de ferment, de sels de calcium et d'acides libres.*

» C'est pour avoir méconnu cette influence des acides sur la fermentation pectique que Fremy a nié l'existence de la pectase dans le suc des pommes et des autres fruits acides. On sait qu'il a admis, par contre, l'existence d'une pectase insoluble, accompagnant la partie solide des pulpes : il expliquait ainsi comment le suc des pommes vertes n'agit pas sur la pectine, tandis que la pulpe, mise dans une solution de pectine, la rend gélatineuse après quelque temps.

» En nous basant sur nos expériences et sur la propriété bien connue des diastases de se fixer avec énergie aux corps insolubles, comme les matières colorantes sur le noir animal, nous croyons inutile de recourir à l'hypothèse d'une pectase insoluble pour expliquer l'action différente du suc et de la pulpe des fruits acides sur la pectine. Nous avons effectivement reconnu que la pectase existait dans le suc de ces fruits. En opérant sur des coings, des poires et des pommes de différentes variétés et cueillis à plusieurs stades de développement, nous avons préparé des sucs qu'il suffisait de saturer, au moins en partie, par un alcali étendu, pour qu'ils déterminassent facilement la coagulation de la pectine ([1]). Il est donc

---

([1]) Nous avons constaté, à cette occasion, que la partie centrale des fruits exa-

rationnel d'admettre que si la pulpe des fruits acides agit sur les solutions de pectine, c'est parce que la petite quantité de ferment qu'elle retient n'est plus gênée par la présence des acides, ceux-ci ayant été éliminés, pour la plus grande part, avec le suc cellulaire. Il n'est pas inutile de faire remarquer à ce sujet que la pulpe pressée de carottes retient aussi de la pectase et détermine nettement la fermentation pectique.

» Pour confirmer son explication, Fremy avait avancé que la pectase soluble pouvait être rendue insoluble sans perdre sa propriété caractéristique. Il nous reste à montrer que cette transformation n'est qu'apparente.

» J'ai, dit Fremy [1], précipité par l'alcool un suc de carottes dans lequel la présence et l'efficacité de la pectase avaient été constatées par une expérience préalable; le précipité a été repris par l'eau et séparé au moyen de la filtration. La liqueur filtrée s'est trouvée sans action sur la pectine, tandis que le précipité produisait au bout de quelque temps la fermentation pectique.

» En répétant plusieurs fois cette expérience, nous avons observé les faits suivants : Quand on reprend le précipité alcoolique par l'eau distillée et que le contact de celle-ci est de courte durée, la pectase n'a pas le temps de se dissoudre en quantité suffisante et la solution obtenue est parfaitement inactive par rapport à la pectine; au contraire, si le précipité est bien délayé et le contact prolongé plusieurs heures, la solution coagule la pectine, surtout si l'on y ajoute une trace de chlorure de calcium.

» Ce dernier résultat est entièrement d'accord avec ce que nous savons maintenant sur l'intervention des sels de calcium dans la fermentation pectique. Quand on ajoute un volume d'alcool à du suc de carottes, presque toute la chaux contenue dans ce suc reste dissoute et le précipité qui se produit en renferme à peine. Dès lors, quand on reprend ce précipité par l'eau, on obtient une solution pauvre en sels de calcium, où le peu de pectase échappée à l'affinité capillaire du résidu insoluble est, par conséquent, sans effet appréciable.

» On doit donc conclure de ces nouvelles recherches que la pectase existe en dissolution aussi bien dans le suc cellulaire des fruits acides que dans celui des racines de carottes. Il n'y a pas de pectase insoluble. Mais, dans le suc des fruits acides, la présence du ferment peut être masquée par l'acidité du milieu; son action n'apparaît alors qu'après neutralisation [2]. »

---

minés, comprise en dedans des faisceaux calicinaux et corollaires, était plus riche en ferment que la partie extérieure à ces mêmes faisceaux.

(1) *Encyclopédie chimique; Chimie des végétaux*, p. 34.

(2) Travail du laboratoire de Chimie du Muséum.

PHYSIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *De l'influence exercée par le système nerveux et la sécrétion pancréatique interne sur l'histolyse. Faits éclairant le mécanisme de la glycémie normale et du diabète sucré.* Note de M. **M. Kaufmann**, présentée par M. A. Chauveau.

« Dans des recherches antérieures, j'ai établi que l'activité glycosoformatrice intrahépatique est réglée d'une part, par le produit frénateur déversé dans le sang par le pancréas, et d'autre part, par l'action nerveuse transmise directement au foie par les nerfs hépatiques; que la sécrétion pancréatique interne est elle-même soumise à l'action régulatrice directe du système nerveux.

» A ces conclusions, confirmées dans les nouvelles recherches, viennent s'en ajouter d'autres, tirées des faits expérimentaux suivants :

» (*a*). Sur l'animal non hyperglycémique, à foie et pancréas complètement énervés, la piqûre du plancher du quatrième ventricule ne produit pas son effet hyperglycémique et glycosurique habituel.

» (*b*). Sur l'animal hyperglycémique ou glycosurique, à foie et pancréas énervés, ou à foie énervé et à pancréas extirpé, la piqûre bulbaire détermine toujours un accroissement de l'hyperglycémie et de la glycosurie.

» Le premier fait a été établi par mes recherches antérieures et confirmé depuis; le second est démontré par les expériences suivantes :

» *Expérience I.* — Sur un chien à foie énervé et à pancréas transplanté, devenu diabétique à la suite de l'atrophie consécutive du pancréas, la piqûre diabétique pratiquée après un jeûne de vingt-quatre heures a modifié l'hyperglycémie et la glycosurie comme suit :

	Sucre pour 1000gr	
	de sang.	d'urine.
Au moment de la piqûre...............	gr 2,424	gr 8
4 heures après..........................	3,720	22
6 heures après..........................	»	50
10 heures après........................	»	100
24 heures après........................	2,600	18

» *Expérience II.* — Sur un chien en bon état, à jeun, on extirpe le pancréas; le lendemain, l'animal étant toujours à jeun, on énerve le foie, puis on pique le bulbe.

	Sucre pour 1000gr de sang.
Immédiatement avant la piqûre bulbaire..........	2,319
2 heures après....................................	2,857
5 heures après....................................	3,333
6 heures 30 après................................	3,636

» Les résultats fournis par ces expériences montrent que la piqûre bulbaire est capable d'exagérer considérablement l'hyperglycémie et la glycosurie, sans que l'on puisse invoquer la transmission d'une action nerveuse quelconque ni au foie ni au pancréas.

» Faut-il admettre que la piqûre diabétique provoque la formation de sucre dans les tissus autres que le foie et que cette formation sucrée périphérique peut devenir assez importante pour déterminer l'exagération de l'hyperglycémie et de la glycosurie?

» Cette interprétation doit être rejetée. Les faits expérimentaux actuellement connus et bien établis montrent, en effet, que le foie est le seul centre glycosoformateur important de l'économie, et que les autres organes ne participent que d'une manière insignifiante à la formation du sucre du sang. Après l'isolement du foie chez les mammifères (Bock et Hoffmann, Seegen, Hédon, Kaufmann), après son extirpation complète chez les oiseaux et les animaux à sang froid (Minkowski) le sucre diminue rapidement dans le sang et même disparaît. La même diminution s'observe sur des animaux diabétiques (Kaufmann). Dès 1856, mon maître, M. Chauveau, a montré que le sang artériel est toujours un peu plus riche en sucre que le sang veineux de la circulation générale. Dans un travail récent, nous avons constaté, M. Chauveau et moi, qu'il en est exactement de même chez les animaux hyperglycémiques, glycosuriques ou hypoglycémiques : dans tous les cas, quel que soit l'état glycémique de l'animal, le sang perd du sucre en traversant le réseau capillaire des tissus autres que le foie. J'ai constaté aussi que, pendant l'isolement du foie sur des chiens diabétiques, le sang stagnant dans les vaisseaux qui tiennent encore au foie s'enrichit en sucre, en même temps que celui qui est en circulation dans le reste de l'organisme perd sa glycose.

» Tous ces faits ne permettent donc pas d'accepter l'interprétation d'après laquelle du sucre se formerait dans les divers tissus, en quantité suffisante, pour provoquer l'exagération hyperglycémique et glycosurique observée dans les expériences ci-dessus. On est donc conduit à admettre que l'accroissement de l'hyperglycémie et de la glycosurie qu'on observe après la piqûre bulbaire, sur l'animal dont l'appareil glycosoformateur est énervé, est le fait, non d'une formation active de glycose dans les différents tissus, mais bien celui d'une résorption histolytique générale plus active, résorption histolytique qui fait pénétrer en plus grande abondance dans le sang des matériaux capables d'activer la formation sucrée dans le foie.

» Cette manière de concevoir l'effet de la piqûre bulbaire est appuyée

par les faits si clairement exposés par M. Chauveau dans son récent travail intitulé : *La vie et l'énergie chez l'animal* [1].

» L'histolyse s'accomplit incessamment dans l'organisme animal; elle fait rentrer dans le sang les matériaux qui composent les tissus; le sang transporte ensuite ces matériaux dans le foie où ils sont utilisés pour servir à la fabrication du sucre et à la reconstitution du potentiel énergétique consommé par le travail physiologique des divers organes.

» Les faits et les considérations exposés conduisent donc à cette conclusion importante, à savoir : que la piqûre diabétique agit *non seulement sur le foie et le pancréas*, mais encore *sur le travail histolytique général* qui s'accomplit continuellement dans les divers tissus de l'organisme animal.

» L'analyse de ces mêmes faits permet, en outre, d'établir que l'histolyse est réglée, comme la glycosoformation intra-hépatique, à la fois *par le produit pancréatique déversé dans le sang et par le système nerveux;* que le produit pancréatique exerce, par l'intermédiaire du sang, *son action frénatrice puissante sur l'activité de la résorption histolytique en même temps que sur l'activité glycosoformatrice hépatique.*

» Chez l'animal à appareil hépatopancréatique énervé, la piqûre diabétique ne produit pas son effet hyperglycémique habituel aussi longtemps que la fonction pancréatique conserve son activité normale. Sur un tel animal, la double action frénatrice qui s'exerce sur l'histolyse n'est pas facile à dissocier, parce que la réfrénation d'origine pancréatique est, à elle seule, assez puissante pour maintenir l'histolyse dans son activité normale; mais cette dissociation devient facile aussitôt que l'on affaiblit ou que l'on supprime totalement le frein pancréatique. Alors l'animal devient hyperglycémique et diabétique; mais son diabète n'atteint pas son maximum d'intensité parce que le système nerveux continue à exercer son action frénatrice sur l'histolyse. La piqûre bulbaire pratiquée alors supprime ce reste de réfrénation nerveuse, d'où diabète plus intense.

» L'histolyse et la glycosoformation sont deux actes physiologiques soumis l'un et l'autre à une double régulation : l'une d'origine pancréatique, l'autre d'origine nerveuse. Toutes les actions normales ou pathologiques qui modifient le travail glycosoformateur modifient aussi dans le même sens l'histolyse.

» L'harmonie admirable qui se montre entre l'hystolyse et la glycosoformation a pour résultat de proportionner l'intensité de la reconstitution du potentiel énergétique à l'intensité de la consommation de ce même

---

[1] *La vie et l'énergie chez l'animal.* Paris, Asselin, Houzeau; 1894.

potentiel consommé par le travail physiologique qui s'accomplit incessamment dans les diverses parties de la machine animale. »

GÉOLOGIE. — *Le Pléistocène de la vallee de Chambéry*. Note de MM. **J. Révil** et **J. Vivien**, présentée par M. Fouqué.

« Un des Chapitres les plus intéressants de la Géologie est celui qui a pour objet l'histoire de la période pléistocène. Le bassin de Chambéry ne le cède, à ce point de vue, en intérêt à aucun autre : aussi l'étude en a-t-elle été abordée par de nombreux savants qui sont arrivés à des résultats contradictoires ([1]). Il vient de faire, tout récemment encore, l'objet d'une Note de M. Delebecque ([2]), dont les conclusions ne nous semblent pas complètement justifiées. Nous nous proposons de donner, dans cette Note, la succession des assises récentes de cette vallée, ce qui nous permettra d'établir nos interprétations sur des bases plus positives.

» A la Boisse, près de Chambéry, on trouve des couches alluviales formant entièrement la colline que longe la route du Bourget. La série se présente de la façon suivante, de haut en bas :

» 4° Glaciaire consistant en marnes bleuâtres à cailloux striés et blocs anguleux.

» 3° Graviers avec lentilles de sables. La partie supérieure est formée ici par une couche de poudingue qui limite parfaitement l'assise.

» 2° Marne de couleur gris cendre avec débris de végétaux. On a trouvé, à la partie inférieure de cette couche, des élytres d'insectes, et des coquilles *lacustres* et terrestres [planorbes, lymnées, paludines, clausilies ([3])].

» 1° Sables fins fortement tassés mais non cimentés. A signaler un cordon de petits galets ne mesurant que quelques centimètres.

» Toutes ces assises sont *d'une horizontalité parfaite*.

» Des marnes à lignites et des sables se retrouvent à la base de toutes nos collines et sont *toujours surmontés par des alluvions à facies fluviatile*.

» On peut voir, par exemple, à Sonnaz un banc de *gravier bien stratifié* qui les recouvre directement; au-dessous viennent des argiles et des couches de combustibles qui sont aujourd'hui recouvertes, mais qui ont été autrefois le siège d'une exploitation très active. Des coquilles *lacustres* y ont été également recueillies. A Voglans, un banc de lignite, mesurant près

---

([1]) Mgr Rendu, Mgr Billet, de Mortillet, Pillet, Hollande, etc.

([2]) A. Delebecque, *Sur l'âge du lac du Bourget et les alluvions anciennes de Chambéry et de la vallée de l'Isère* (*Comptes rendus*, t. CXIX, p. 931).

([3]) Ces fossiles sont déposés au Musée de Chambéry.

de 2^{m}, repose sur des assises argileuses situées au-dessus de sables fins. Cet ensemble est ici encore *recouvert par des graviers en couches*.

» D'autres alluvions pléistocènes se retrouvent près du Viviers, au bord de la route qui côtoie le lac du Bourget. Une carrière a été ouverte en face du restaurant Drivet et l'on peut voir des lentilles de cailloux enveloppées de bandes sableuses ayant ici une *inclinaison très accusée vers le lac*. Le pont traversé, la route coupe des assises analogues et présentant les mêmes allures. On observe un peu plus loin, sur la droite, une haute falaise toujours composée de sable et de cailloux parfois assez volumineux : ici la stratification paraît mouvementée. Il faut aller ensuite jusqu'à Grésine pour retrouver des alluvions qui, en ce point, inclinent également au nord-ouest.

» Cette allure nous indique un *alluvionnement en delta*. Quant aux *couches mouvementées*, elles ne sont pour nous que l'effet produit par une masse lourde sur les boues de l'ancien lac. Ces boues, plus ou moins résistantes suivant les points, auraient cédé à la pression et les matériaux supérieurs auraient suivi le mouvement des assises de la base.

» Une succession analogue s'observe sur l'autre flanc de la vallée, formant la colline de Servolex et du Tremblay. Ici également, on voit d'épaisses couches de gravier se superposer à des marnes à débris de végétaux et à des sables.

» Quant au sous-sol de la plaine, il est constitué par des sables et des marnes dont nous ne connaissons pas l'épaisseur. Un sondage de 23^{m}, effectué dans le jardin du Muséum, n'a pas rencontré autre chose et n'a pas permis d'atteindre la roche en place.

» La vallée de Chambéry était donc occupée par un lac *avant l'arrivée des glaciers*. Ce lac devait être, comme l'est encore aujourd'hui le lac du Bourget, en communication avec le Rhône. Des courants adventifs, descendant des montagnes environnantes, apportaient les sables et les marnes calcaires que nous avons indiqués comme formant la base des coteaux de la vallée.

» Lors du grand développement des appareils glaciaires alpins, des alluvions, formées de matériaux empruntés à des moraines et, par conséquent, remaniées, nous arrivèrent par la cluse de Montmélian. Elles se superposaient aux assises à matériaux plus fins, dont nous avons parlé. On y trouve bien, ainsi que l'a indiqué M. Delebecque, des roches appartenant au massif du mont Blanc. Toutefois, celles-ci devaient provenir *des glaciers* qui suivaient le cours actuel de l'Arly, ou descendaient des Chapieux pour se réunir à ceux de l'Isère et de l'Arc.

» Ajoutons que nous avons trouvé dans les carrières de la Cossine, près de Chambéry, des diorites anorthosiques des environs de Bourg-Saint-Maurice, et de gros galets de brèche polygénique éocène venant *incontestablement* de la Maurienne ou de la Tarentaise, ce qui indique suffisamment la provenance de ces graviers.

» Avec les progrès de la glaciation arrivèrent les glaciers eux-mêmes, qui séjournèrent longtemps dans notre bassin, où ils ont laissé, sur les alluvions anciennes, des dépôts considérables. Lorsqu'ils se retirèrent, les eaux eurent à se créer un nouveau lit dans les alluvions antérieures. Le lac primitif se reconstitua moins étendu, pour arriver à ne se conserver que dans le synclinal mollassique déprimé, où il se trouve aujourd'hui. Un grand lac baignait donc le pied de nos chaînes avant l'extension glaciaire. Ce lac fut partiellement comblé par un fleuve qui provenait *du sud et non du nord*.

» Nous ajouterons que malgré de minutieuses recherches, dont les résultats négatifs nous ont arrêtés longtemps, nous n'avons rencontré dans notre bassin aucune preuve nous permettant de reconnaître plusieurs glaciations. Les phénomènes ultérieurs en ont, sans doute, oblitéré les traces, si elles ont existé, à moins, ce qui ne serait pas improbable, que notre vallée ait été trop rapprochée des massifs montagneux pour avoir jamais été entièrement déglacée pendant les périodes interglaciaires. »

PALÉONTOLOGIE. — *Restes d'Hyènes rayées quaternaires de Bagnères-de-Bigorre (Hautes-Pyrénées)*. Note de M. **Édouard Harlé**, présentée par M. Albert Gaudry.

« Dans une Communication du 9 avril dernier, j'ai signalé la découverte de restes d'Hyènes rayées dans la grotte de Montsaunès (Haute-Garonne); quelques jours après, M. Albert Gaudry me fit l'honneur, dans une Note à l'Académie, de revêtir ma détermination de sa haute sanction. On ne connaissait précédemment, dans le midi de la France, d'autre gisement à Hyènes rayées que la grotte de Lunel-Viel (Hérault), explorée jadis par Marcel de Serres.

» Je viens de découvrir un troisième gisement à Hyènes rayées. En examinant, dans le Musée de Bagnères-de-Bigorre (Hautes-Pyrénées), des morceaux de brèche extraits d'une fissure de la montagne d'Es-Taliens, située aux environs de cette ville, j'ai remarqué trois mâchoires d'Hyènes [1].

---

[1] M. Charles Frossard, qui dirige ce Musée comme représentant de la Société

J'ai reconnu qu'elles appartiennent, comme les restes de Montsaunès, à de grandes Hyènes rayées.

» Dans les autres morceaux de brèche d'Es-Taliens, j'ai reconnu des restes d'un grand Bovidé, de Cerf élaphe et d'un petit ruminant.

» Le gisement d'Es-Taliens est situé à l'altitude de 800^m. Je ne connais, dans le midi de la France, qu'un seul gisement quaternaire plus élevé : c'est la grotte de Lestélas (Ariège), située à l'altitude de 900^m, où M. Miquel et moi avons recueilli surtout des restes d'Ours et de Marmottes. »

PALÉONTOLOGIE. — *Sur les phosphorites quaternaires de la région d'Uzès.* Note de M. **Charles Depéret**, présentée par M. Albert Gaudry.

« Le vaste plateau de calcaire urgonien qui s'étend depuis Uzès jusque non loin du Rhône, en face d'Avignon, est remarquable par l'abondance des poches à phosphate de chaux que l'on y rencontre. Ces poches ont donné lieu à des exploitations industrielles dans les environs de Tavel, de Saint-Maximin, de Pouzilhac. M. Nicolas, d'Avignon, plein de zèle pour les progrès de la géologie de sa région, a bien voulu attirer mon attention sur ces gisements, me conduire sur les lieux et enfin recueillir les matériaux qui m'ont permis d'étudier l'âge et les conditions géologiques de ces dépôts phosphatés.

» Il y a lieu de distinguer, sur le plateau d'Uzès, deux sortes de poches à phosphate de nature fort différente :

» 1° Une première catégorie a pour type le gisement activement exploité par M. Jouve auprès de La Capelle. Ici le calcaire urgonien est raviné en grandes poches profondes (60^m) dans lesquelles ont pénétré des sables grossiers, à grains de silex et à petits nodules phosphatés de consistance crayeuse; il y a, en outre, des blocs de silex urgoniens décalcifiés, avec moules internes de *Requienia,* de *Monopleura*, etc.; mais il n'existe ici aucune trace d'ossements de Vertébrés. Dans les environs du gisement principal exploité près de La Capelle, on trouve encore quelques autres amas moins importants de ces graviers phosphatés.

» L'analogie d'aspect des graviers phosphatés de La Capelle avec ceux

---

Ramond, a bien voulu me confier ces échantillons, que j'ai pu ainsi dégager de leur gangue et étudier à loisir.

du *Gault* de Clansayes ne laisse place qu'aux deux hypothèses suivantes : ou bien ces graviers sont du *vrai Gault, tout à fait discordant sur l'Urgonien,* ou bien ils sont le *produit d'un remaniement des graviers du Gault* à une époque géologique plus récente et indéterminée. La présence de fragments phosphatés d'Ammonites du Gault qui sont disséminés çà et là sur le plateau urgonien, l'absence de stratification des poches, la présence au sein des graviers de blocs anguleux urgoniens et parfois de gros nodules concrétionnés de phosphate presque pur, rendent la dernière hypothèse beaucoup plus vraisemblable.

» 2° La seconde catégorie de gisements remplit des crevasses plus étroites et plus irrégulières, parfois profondes de 20^m à 30^m, qui sillonnent en tous sens le plateau urgonien et qui ont été exploitées surtout à Tavel, à La Capelle et à Saint-Maximin. Ces fentes sont remplies d'un dépôt argilo-calcaire rougeâtre, plus ou moins ferrugineux, plus riche en phosphate que les graviers précités. Le phosphate affecte souvent une allure concrétionnée, stalagmitique, *identique aux phosphorites du Quercy*. Comme dans le Lot, on y trouve en abondance, vers la partie supérieure des poches, des ossements et des dents de Vertébrés, dont les arêtes ne présentent aucune trace de dissolution.

» L'extrême analogie de ces poches phosphatées à ossements avec les phosphorites du Quercy m'a fait songer à rechercher l'origine du phosphate dans une dissolution lente des calcaires encaissants. Mais l'analyse de ces calcaires urgoniens n'a donné que des traces à peine pondérables d'acide phosphorique, tandis que les calcaires du Quercy ont présenté aux analyses de Dieulafait jusqu'à 3 pour 100 d'acide phosphorique. Je suis donc porté à considérer la dissolution des calcaires urgoniens par les eaux de pluie comme insuffisante pour expliquer la formation des poches phosphatées de la région d'Uzès et à *rechercher la source première du phosphate, pour ce cas particulier, dans le lessivage du Gault,* qui a autrefois recouvert le plateau urgonien, comme le témoignent de nombreux fragments d'Ammonites de ce terrain demeurées en place.

» Quoi qu'il en soit de cette délicate question d'origine du phosphate, il est certain que l'âge de formation de ces poches est assez récent. J'ai pu étudier une grande quantité d'ossements recueillis dans les poches de Tavel et de La Capelle, et y reconnaître la faune suivante :

» 1° *Equus aff. Stenonis* Cocchi. La forme de la presqu'île d'émail interne des molaires supérieures indique un Cheval intermédiaire entre l'*E. Stenonis* pliocène et l'*E. caballus* actuel, mais bien plus voisin du premier.

» 2° *Cervus capreolus* L. Très commun.

» 3° *Cervus,* taille de l'Elaphe.

» 4° *Bœuf* ou *Bison,* de grande taille.

» 5° *Felis leo,* race *spelæa.* Représenté par un tibia et une première phalange, un peu plus petits que ceux du Lion.

» 6° Débris de molaires de *Rhinoceros* indéterminables.

» 7° Fragments de grands os, indiquant la présence d'un Proboscidien, dont le genre ne peut être déterminé.

» L'âge de cette faune se rapporte, à n'en pas douter, au quaternaire le plus ancien, ou à la limite extrême du pliocène, comme semble l'indiquer l'affinité du Cheval de ces phosphorites avec l'*Equus Stenonis* du pliocène supérieur. La contemporanéité de ces animaux et du dépôt de phosphorite est également tout à fait certaine, car la plupart des dents sont revêtues d'un enduit stalagmitique phosphaté postérieur à la pénétration des ossements dans les crevasses.

» La formation de phosphorites, tout à fait analogues aux phosphorites oligocènes du Quercy, mais datant seulement du début du quaternaire, est un fait nouveau qui m'a paru digne d'être signalé à l'attention des géologues. »

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Anémomètre à indications électriques multiples et orientation automatique,* de M. **Jules Richard**, présenté par M. J. Janssen.

« Cet anémomètre présente quelques dispositions nouvelles qui lui assurent un meilleur fonctionnement.

» L'anémoscope central a pour effet d'orienter l'axe transversal qui porte les deux anémomètres mesureurs des composantes horizontale et verticale, de façon que ces anémomètres ne puissent se nuire en se masquant.

» Les ailettes de l'anémomètre qui donne la composante horizontale sont formées par des portions de cylindre, disposition due au R. P. Decheverens, et qui paraît donner d'excellents résultats.

» Une disposition nouvelle, qui assure aux contacts électriques une durée suffisante pour actionner les électro-aimants, tout en les affranchissant de ces prolongations de contacts qui épuisent inutilement les piles. En outre, le contact est franc et unique pendant sa durée.

» Il faut signaler encore la suppression de deux fils sur sept qui existent

dans les câbles des appareils similaires construits jusqu'ici. Cette simplification aura surtout de l'intérêt quand il s'agira de transmissions à grandes distances.

» Cet anémomètre est destiné au nouvel observatoire qui vient d'être érigé à l'île de Jersey par le R. P. Decheverens. »

A 4 heures et demie, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 4 heures trois quarts. M. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 7 janvier 1895.

Ministère de l'Agriculture. Bulletin. Documents officiels. Statistique. Rapports. Comptes rendus de Missions en France et à l'étranger. Treizième année. N° 7. Paris, Imprimerie nationale, novembre 1894; 1 vol gr. in-8°.

L'Anthropologie. Tome V. N° 6. Novembre-décembre 1894. Paris, G. Masson; 1 vol. in-8°.

Journal du Ciel, couronné par l'Académie des Sciences. 1894. Directeur : M. Joseph Vinot. 1 vol. in-4°.

Bulletin international du Bureau central météorologique de France. 20 décembre 1894. 1 fasc gr. in-8°.

Guérison radicale de la syphilis, par le Dr J.-F. Larieu. Bourges, Tardy-Pigelet, 1894; 1 br. in-8°.

Journal de la Société nationale d'Agriculture de France. Novembre 1894. Paris; 1 fasc. in-8°.

Journal de Pharmacie et de Chimie. 1er janvier 1895. Paris, G. Masson; 1 fasc. in-8°.

Société de Géographie. Comptes rendus des séances. 1894. Séances des 7 et 21 décembre 1894. Paris; 1 fasc. in-8°.

Archives des Sciences biologiques, publiées par l'Institut impérial de Médecine expérimentale à Saint-Pétersbourg. Tome II. N° 2. Saint-Pétersbourg, 1894; 1 vol. in-4°.

Bulletin de l'Académie impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg. 5e série. Volume I. N° 4. 1894. Décembre. Saint-Pétersbourg, 1894; 1 vol. in-4°.

Ascensioni rette determinate simultaneamente a Capodimonte ed a Cordoba (Republica Argentina), par A. Nobile. Napoli, 1894; 1 br. in-4°.

Ueber Action und Reaction einer Flüssigkeit, von Ingenieur Ignaz Dickl. Linz, I. Wimmer; 1 br. in-8°.

Ouvrages reçus dans la séance du 14 janvier 1895.

Revue maritime et coloniale, couronnée par l'Académie des Sciences le 28 décembre 1874. Décembre 1894. Paris, Baudoin; 1 vol. in-8°.

Bulletin mensuel de la Société astronomique de France. Janvier 1895. Paris; 1 fasc. in-8°.

Annales médico-psychologiques. N° 1. Janvier-février 1895. Paris, G. Masson, 1895; 1 vol. in-8°.

Bulletin des Séances de la Société nationale d'Agriculture de France. Année 1894. N° 8. Paris, Chamerot et Renouard; 1 fasc. in-8°.

Bulletin de la Société chimique de Paris. 5 janvier 1895. N° 1. Paris, G. Masson, 1895; 1 fasc. in-8°.

Bulletin des Séances et Bulletin bibliographique de la Société entomologique de France. N° 20. Paris, 1894; 1 fasc. in-8°.

Bulletin de l'Académie de Médecine. N° 1. Séance du 8 janvier 1895. Paris, G. Masson; 1 fasc. in-8°.

Bulletin international du Bureau central météorologique de France. N° 1. 1er janvier 1895; 1 fasc. in-4°.

Actes de la Société linnéenne de Bordeaux. Cinquième série. Tome VI. Bordeaux, J. Durand, 1893; 1 vol. gr. in-8°.

Annuaire de l'Académie royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-Arts de Belgique. 1895. Bruxelles, F. Hayez; 1 vol. in-8°.

Bulletin de l'Académie impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg. Cinquième série. Volume I. N° 4. Décembre 1894. Saint-Pétersbourg, 1894; 1 vol. in-4°.

Institution of mechanical engineers. Proceedings. July 1894 : *Manchester meeting*. Westminster, S. W.; 1 vol. in-8°.

Catalog der Astronomischen Gesellschaft. Leipzig, 1894; 1 vol. in-4°.

Centenarul liu Lavoisier, 1794-1894. Bucuresci, Carol Göbl, 1895; 1 vol. gr. in-8°.

ERRATA AU TOME CXIX.

—

(Séance du 24 décembre 1894.)

Note de M. *Villiers*, Sur les sulfures métalliques :

Page 1210, ligne 26, *au lieu de* la production *lisez* la proportion.

Note de M. *N. Wedensky*, Des différences fonctionnelles entre le muscle normal et le muscle énervé :

Page 1232, ligne 17, *au lieu de* sans, *lisez* sous.

(Séance du 31 décembre 1894.)

Note de M. *Villiers*, Sur les sulfures de nickel et de cobalt :

Page 1264, ligne 28, *au lieu de* sulfhydrate d'ammoniaque, *lisez* sulfhydrate de sulfure.

Note de MM. *H. Parenty* et *E. Grosset*, Sur la préparation industrielle et les propriétés de la nicotine :

Page 1273, ligne 23, *au lieu de* 40 pour 100 de nicotine, *lisez* 47 pour 100 de nicotine.

Page 1275, ligne 1, *au lieu de* M. Hourmel, *lisez* M. Hommel.